

Heinzhorst Möbius

**Untersuchungen des N_2O -Zerfalls und der
elektrischen Eigenschaften
an der Mischkristallreihe
Kobaltaluminat-Kobaltchromit**

Frankfurt am Main

1965

UNTERSUCHUNGEN DES N_2O -ZERFALLS UND DER ELEKTRISCHEN

EIGENSCHAFTEN AN DER MISCHKRISTALLREIHE

KOBALTALUMINAT-KOBALTCHROMIT

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von

Heinzhorst Möbius

aus Petrovgrad (Jugoslawien)

Frankfurt am Main

1965

Erster Gutachter : Professor Dr. P. Royen
Zweiter Gutachter : Professor Dr. H. Staude
Tag der mündlichen Prüfung : 21. Juli 1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung:	Seite
1.)	Problemstellung	6
2.)	Kristallstruktur und Leitfähigkeit der Spinelle	7
3.)	Reaktionsmechanismus des heterogenen N_2O -Zerfalls	10
II.	Leitfähigkeitsmessungen:	
1.)	Herstellung der Katalysatoren	13
2.)	Versuchsanordnung	15
3.)	Bestimmung der Leitfähigkeit in Luft, Vakuum und N_2O	17
4.)	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit .	21
5.)	Besprechung der Ergebnisse	37
III.	Katalytische Messungen:	
1.)	Kinetik des N_2O -Zerfalls	41
2.)	Apparaturbeschreibung	42
3.)	Durchführung der Messungen	45
4.)	Meßergebnisse:	
a.)	Berechnung von k	47
b.)	Ermittlung der Aktivierungsenergie	50

	Seite
c.) Fehlerrechnung	52
5.) Besprechung der Ergebnisse unter Berücksichtigung des Kompensationseffektes	54
IV. Diskussion der Ergebnisse	64
Zusammenfassung	72

I. Einleitung

1. Problemstellung

Das Ziel der heutigen Katalyseforschung ist die richtige Wahl genügend aktiver Katalysatoren für bestimmte chemische Reaktionen. Die Wichtigkeit dieser Aufgabe wird deutlich, wenn man bedenkt, daß fast die gesamte moderne chemische Produktion auf der Anwendung katalytischer Prozesse basiert. Bei der Veränderung der Aktivität und Selektivität von Katalysatoren in einer gewünschten Richtung kann man die Grenze grober Empirie nicht überschreiten, bevor man nicht den Mechanismus katalytischer Reaktionen versteht. Als Katalysatoren für Gasreaktionen verwendet man in der heterogenen Katalyse Metalle und Halbleiter, insbesondere oxidische Halbleitersysteme. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen der letzten Jahre sprechen dafür, daß die in Halbleitern verlaufenden Elektronenprozesse, die auch den elektrischen und magnetischen Charakter bedingen, gleichzeitig die katalytischen Eigenschaften mit bestimmen.

Für unsere katalytischen Untersuchungen wählten wir als Modellreaktion den heterogenen Zerfall des Distickstoffmonoxids an dem System Kobaltaluminat/Kobaltchromit. Durch den gegenseitigen Austausch der dreiwertigen Al- und Cr-Ionen sollte die spezifische Leitfähigkeit der Misch-

kristalle systematisch verändert werden. Es interessierte dabei vor allem, ob sich aus dem Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und elektrischer Leitfähigkeit Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus des N_2O -Zerfalls ableiten ließen. Die Ergebnisse werden im Rahmen der "Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern" von Wolkenstein ¹⁾ diskutiert.

2. Kristallstruktur und Leitfähigkeit der Spinelle

Kobaltaluminat ($CoAl_2O_4$) und Kobaltchromit ($CoCr_2O_4$) gehören wie zahlreiche andere Verbindungen mit der allgemeinen Formel MN_2O_4 zum Strukturtypus der Spinelle. Da eine Anzahl Vertreter dieser Spinelle, namentlich die Ferrite, interessante elektrische und magnetische Eigenschaften haben, waren sie Gegenstand eingehender kristallchemischer und elektrischer Untersuchungen. Auf Grund röntgenographischer Messungen von Machatschki ²⁾, Barth und Posnjak ³⁾, Kordes ⁴⁾ und besonders von Verwey und Mitarbeitern ⁵⁻⁷⁾ kann die Struktur dieser Klasse oxidischer Ionenkristalle annähernd als eine kubischflächenzentrierte Packung von Sauerstoffionen angesehen werden, in deren Zwischenräumen die kleineren 2- und 3-wertigen Metallionen angeordnet sind. Betrachtet man eine Elementarzelle mit 32 Sauerstoffionen, so findet man zwischen diesen Ionen 32 Hohlräume, die oktaedrisch und 64 Hohl-

räume, die tetraedrisch von O^{2-} -Ionen umgeben sind. Die Spinellstruktur enthält für die Lage der Sauerstoffionen einen Parameter u , dessen Wert für eine ideal dichteste kubische Anordnung der Sauerstoffionen 0,375 beträgt, meistens aber etwas größer ist.

Bei den wichtigsten Spinellen vom Typus MN_2O_4 sind am häufigsten folgende Ladungskombinationen realisiert:



Bei den normalen Spinellen befinden sich die M-Ionen auf Tetraeder- und die N-Ionen auf Oktaederplätzen. Barth und Posnjak ³⁾ konnten noch eine weitere Einbaumöglichkeit der 2- und 3-wertigen Metallionen nachweisen, wobei sie die eine Hälfte der N-Ionen auf Tetraederplätzen und die andere Hälfte gemeinsam mit den M-Ionen auf Oktaederplätzen annehmen. In einem solchen Fall spricht man von einem inversen Spinellgitter.

Verwey und Mitarbeiter ⁷⁾ konnten durch energetische Berechnung und röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß für 2-3-Spinelle der Parameter u mit dem Wert 0,381 die Grenze zwischen den Stabilitätsbereichen normaler und inverser Spinelle angibt. Die u -Werte der Al- und Cr-Spinelle sind meistens größer als 0,381 (für $CoAl_2O_4$ 0,390 ³⁾), so daß man hier überwiegend eine normale Struktur erwarten darf. Während der Leitfähigkeitsmechanismus des Magnetits

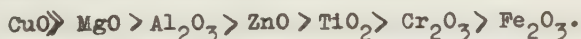
und magnetithaltiger Mischphasen leicht mit Hilfe inverser Kationenverteilungen erklärt werden kann, muß man für die Elektronen- bzw. Defektelektronenleitung anderer Spinelle Fehlordnungszentren annehmen. Fehlordnungsstrukturen entstehen meist durch analytisch kaum nachweisbare Abweichungen von der Stöchiometrie, die sich im Kristall aus Gründen der Elektroneutralität in einer teilweisen Änderung der normalen Ionenladung bemerkbar machen. Überwiegt im Gitter die nichtmetallische Komponente, z. B. durch Kationenleerstellen, so wird der dadurch entstehende Mangel an positiven Ladungen durch die Ausbildung einer äquivalenten Zahl von Elektronendefektstellen kompensiert. Im umgekehrten Falle kommt es zu einer Bildung von freien Leitungselektronen. Die Unterscheidung, ob Defekt- oder Überschußleitung vorliegt, gelingt durch Hall-Effekt- und Thermokraftmessungen. Außerdem kann die Änderung der Leitfähigkeit durch Chemisorption von Sauerstoff als Kriterium herangezogen werden.

Ein solcher Störstellenmechanismus sollte auch bei CoAl_2O_4 und CoCr_2O_4 für die Leitfähigkeit verantwortlich sein. Die von Schmalzried ⁸⁾ ausgeführten Selbstdiffusions- und Leitfähigkeitsmessungen an diesen Spinellen werden von dem Autor unter der Annahme gedeutet, daß in CoCr_2O_4 Kationenüberschuß auftritt und Co auf Zwischengitterplätzen mit

Cr-Leerstellen als Ionenfehlordnungstypus vorliegt. Dagegen tritt CoAl_2O_4 mit einem Kationendefizit auf, es existieren Co-Leerstellen und Al auf Zwischengitterplätzen bzw. auf den regulären Plätzen der Co-Ionen. Zwischen 900 und 1100° C wird bei hohen Sauerstoffpartialdrücken die elektrische Leitfähigkeit ausschließlich von Defektelektronen getragen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen von Bradburn und Rigby ⁹⁾. Erst bei Sauerstoffpartialdrücken $< 10^{-8}$ atm. zeigt CoCr_2O_4 Überschusseitung, CoAl_2O_4 wahrscheinlich vorwiegend Ionenleitung, die unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist.

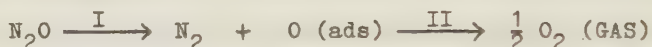
3. Reaktionsmechanismus des heterogenen N_2O -Zerfalls

Wie bereits von Schwab und Mitarbeitern ¹⁰⁾ festgestellt wurde, fällt die katalytische Aktivität folgender Oxide für den N_2O -Zerfall in der Reihenfolge:



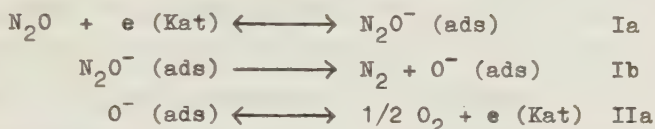
Während in dieser Reihe, die von anderen Autoren noch wesentlich erweitert wurde ¹¹⁾, alle Oxide rechts von CuO entweder n-Halbleiter oder Isolatoren sind, besitzt CuO als einziges Oxid mit Ausnahme von Cr_2O_3 Defektelektronen (die abweichenden katalytischen Eigenschaften des Cr_2O_3 erklärten Hauffe und Block ¹²⁾ durch Annahme einer Eigenstörstellenfehlordnung). Es lag also nahe, Zusammenhänge zwischen der Fehlordnungsstruktur und der katalytischen

Aktivität von Oxiden zu suchen. Deshalb versuchten Wagner und Hauffe ¹³⁾ durch Leitfähigkeitsmessungen während des N_2O -Zerfalls an NiO und CuO Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Da sie im reagierenden Gasgemisch eine größere Leitfähigkeit als in einer O_2 - N_2 -Atmosphäre mit gleichem O_2 -Partialdruck fanden, muß eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration an chemisorbiertem Sauerstoff erfolgt sein. Die oben genannten Autoren glaubten, daß nach dem Zerfallsschema:

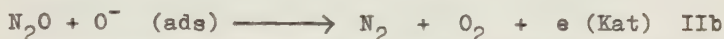


Reaktion I langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Wagner ¹⁴⁾ schlug als erster einen Mechanismus vor, der einen Elektronen-Austausch zwischen Katalysator und Reaktanten voraussetzt. Findet ein solcher Austausch statt, so muß dies mit einer Leitfähigkeitsänderung des Katalysators verbunden sein. Beim N_2O -Zerfall an ZnO konnte Wagner ¹⁴⁾ durch die starke Sauerstoffadsorption am n-Leiter eine Verminderung der Leitfähigkeit feststellen. Die Erhöhung der Zahl der quasifreien Elektronen um den Faktor 50 durch Zusatz von 1 Mol-% Ga_2O_3 brachte aber keine nennenswerte Steigerung der Aktivität. Schwab und Block ¹⁵⁾ wiederholten die Wagnerschen Versuche und fanden ein qualitativ ähnliches Resultat.

Während Boudart ¹⁶⁾ und Cremer ¹⁷⁾ dieses Ergebnis durch einen gegenläufigen Einfluß von Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor deuteten, schlossen Hauße und Mitarbeiter ¹⁸⁾ aus Dotierungsversuchen mit Li_2O und In_2O_3 an NiO , daß nach dem Zerfallsschema:



bzw.



die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen durch die Sauerstoffdesorption (Gleichungen IIa und IIb) und nur bei höheren Li_2O -Gehalten durch eine langsame Chemisorption (Gleichung Ia) bestimmt wird.

Auf Grund der Untersuchungen von Dell, Stone und Tiley ¹⁹⁾, die beim N_2O -Zerfall an Cu_2O eine Zunahme der Aktivität um den Faktor 10 nach einer Vorbehandlung des Katalysators mit Sauerstoff erreichten, scheint die reine Desorption (IIa) gegenüber IIb ohne Bedeutung zu sein.

Neuere kinetische Messungen von Winter ²⁰⁾ an dotierten Nickeloxiden sprechen allerdings gegen einen schnell verlaufenden Teilschritt I. Seine auf dieser Grundlage abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung konnte er experimentell bestätigen.

II. Leitfähigkeitsmessungen

1. Herstellung der Katalysatoren

Die Darstellung der Spinelle erfolgte durch Zersetzung der Nitrate. Kobaltnitratlösungen ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, p. a. von Merck) wurden mit den berechneten Mengen Aluminiumnitrat, hergestellt durch Auflösen von 4-Neuner-Aluminium (Dr. W. Franke, Frankfurt/M.) in konzentrierter HNO_3 (p.a.) und Chromnitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, rein, krist. von Riedel de Haen) eingedampft und der Rückstand bei 500°C in Porzellantiegeln vorsichtig zu Oxid abgebrannt. Die erhaltene innige Mischung der Oxide wurde im Achatmörser pulverisiert und 8 Tage bei 960°C in Degussit-Schiffchen getempert. Die Substanzen wurden zwischendurch nach 3 und 5 Stunden und nochmals nach 7 Tagen im Achatmörser verrieben, um eine einwandfreie Durchmischung zu gewährleisten. Mit zunehmenden Cr-Gehalt verschiebt sich in der Lischkristallreihe die Farbe von blau nach grün. Ebenso sollte in gleicher Richtung durch den Einbau der größeren Cr-Ionen ($0,64 \text{ \AA}$) auf Al-Plätze ($0,57 \text{ \AA}$) eine Aufweitung des Gitters eintreten. Die Präparate wurden deshalb röntgenographisch untersucht und aus der Schwerpunktslage des (333)-Reflexes mit Hilfe der Braggschen Gleichung (1) die Gitterkonstante a berechnet:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$

ϑ = Schwerpunktslage des Reflexes

λ = Wellenlänge der CrK - Strahlung (2,292 Å)

$h = k = l = 3$

Durch die bei der graphischen Ermittlung der Reflexschwerpunkte erhaltenen Fehler von ± 3 Winkelminuten

sind die Gitterkonstanten um $\pm 0,004$ Å unsicher.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die Zusammensetzung und die Gitterkonstante aller Katalysatoren:

Tab. 1

Kat.Nr.	Zus.-setz.	Mol-% CoCr_2O_4	a [Å]
1	CoAl_2O_4	0	8,111
2	$\text{CoAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$	10	8,135
3	$\text{CoAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$	25	8,179
4	$\text{CoAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	40	8,210
5	$\text{CoAl}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$	50	8,233
6	$\text{CoAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$	60	8,255
7	$\text{CoAl}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	75	8,286
8	$\text{CoAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$	90	8,322
9	CoCr_2O_4	100	8,342

Im Vergleich zu entsprechenden Werten aus der Literatur ⁶⁾²¹⁾ sind die Gitterkonstanten der beiden Ausgangskomponenten ca. 0,03 Å zu groß (CoCr_2O_4 : 8,32 Å; CoAl_2O_4 : 8,08 Å). Um zu einem genaueren Ergebnis zu kommen, müßten

sämtliche Reflexe des Röntgendiagramms zur Berechnung herangezogen werden. Die hier angegebenen Werte sollen nur den Zweck haben, eine systematische Änderung des Gitters mit der Zusammensetzung zu erkennen.

2. Versuchsanordnung

Die in Abbildung 1 auf Seite 16 aufgezeichnete Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit besteht aus zwei Teilen: der Einspannvorrichtung für die Preßkörper und dem umgebenden Quarzgefäß Ge, das sich am Schliff S_3 abnehmen läßt. Zum Einspannen der Probe dienen 2 Quarzrohre q_1 und q_2 , die an den Enden plangeschliffen und durchbohrt sind. Durch die Bohrungen führen die Platindrähte D zu den Elektroden El, die aus zwei glattpolierten Platinplatten von ca. 1,5 mm Dicke bestehen. Die beiden Rohre q_1 und q_2 und damit auch die Elektroden werden durch die Spiralfedern Sp fest an den Preßkörper P gedrückt. Die Federspannung ist dabei so groß, daß der über die Zuleitungsdrähte Z gemessene Widerstand nicht mehr von ihr abhängt. Durch ein Pt/PtRh-Thermoelement im eingeschmolzenen Quarzrohr R wird die Temperatur in mittlerer Höhe der Probe von außen kontrolliert. Ofen und Heizschaltung entsprechen der auf Seite 45 angeführten Anordnung. Oberhalb des Schliffes S_2 befindet sich eine Öffnung Oe, die zur Evakuierung bzw. Gaszufuhr dient. Der Schliff S_1 verbindet das Gefäß mit dem Gasvorratsraum und der Hochvakuumanlage (siehe Abb. 8).

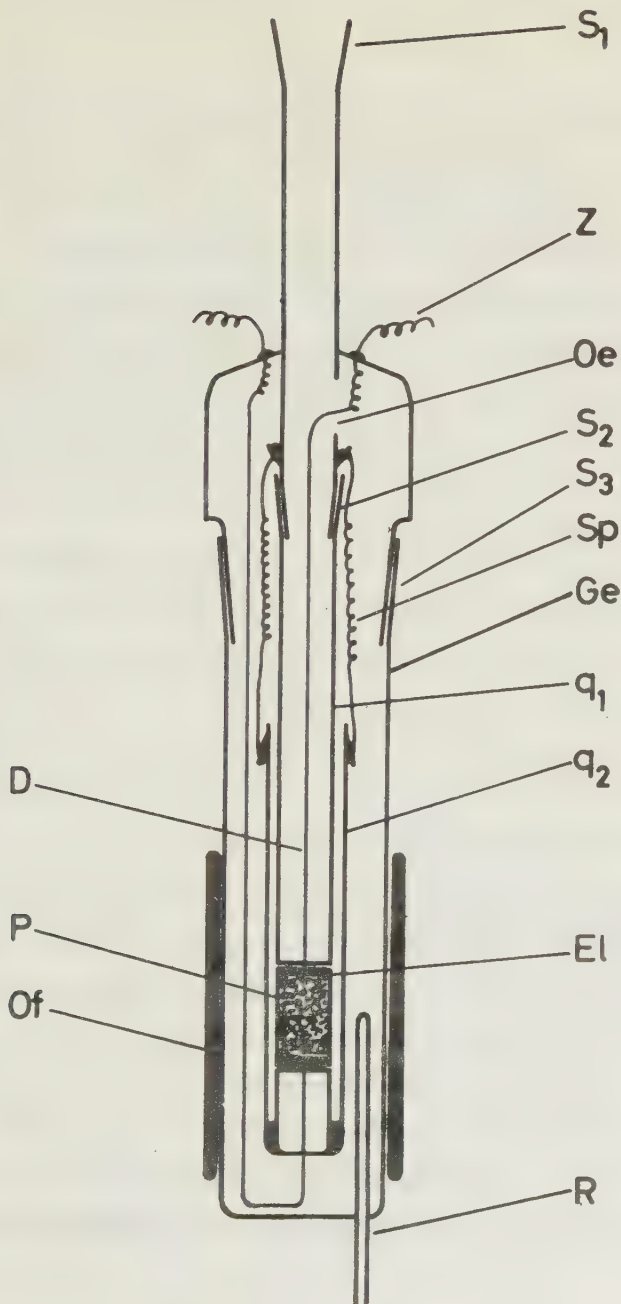


Abb. 1

Das Katalysatorpulver wird in einer Preßform unter einem Druck von ca. 18 Tonnen zu rechteckigen Säulen mit einem Volumen von ungefähr $(6,4 \times 6,0 \times 15,2) \text{ mm}^3$ gepreßt. Bei derartig hohen Drucken ist der elektrische Widerstand unabhängig vom Preßdruck. Sämtliche Preßlinge wurden bei 910°C eine Stunde nachgesintert, um die für das Einspannen nötige Festigkeit zu erhalten. Zur Verminderung des Übergangswiderstandes mußten die mit den Elektroden in Berührung kommenden Flächen mit einem Silbersol (Auromal 35, Dr. E. Dürrwächter-Doduco-KG) bestrichen werden.

Zur Messung der Widerstände diente eine Dekaden-Kurbelmeßbrücke (Typ MLkt 1, Hartmann & Braun, Frankfurt/M.) mit eingebauter 4,5 V Batterie. Die Fehlergrenzen werden von den Herstellern wie folgt angegeben:

Meßbereich	Fehlergrenze
$10^1 - 10^6 \text{ Ohm}$	0,1 - 0,2 %
über 10^6 Ohm	0,6 - 1,3 %

3. Bestimmung der Leitfähigkeit in Luft, Vakuum und N_2O

Nach dem Einspannen der Proben zwischen den Platinelektroden wurde das Gefäß (siehe Abb. 1, Seite 16) innerhalb von 3 Stunden auf 700°C aufgeheizt und anschließend über Nacht evakuiert, um den chemisorbierten Sauerstoff zu entfernen. Während des Ausheizens änderte sich der Widerstand stetig und erreichte nach ca. 12 Stunden einen konstanten Endwert. Jetzt wurde der Heizstrom des Ofens so reguliert, daß eine langsame

Abkühlung erfolgen konnte. Alle 10 bis 30° C wurde der Widerstand abgelesen und die gemessenen Werte bei steigender Temperatur nachgeprüft. Für die Messungen in Luft wurde das gleiche Verfahren angewandt.

In das auf 700° C erhitzte, evakuierte Gefäß wurde im Laufe einer Stunde Luft eingelassen, die zur Entfernung der Feuchtigkeit durch Kalziumchlorid, konz. Schwefelsäure und mit Methanol/Trockeneis gekühlte Aktivkohle strömte. Nach 5 Stunden stellte sich ein konstanter Widerstand ein. Nach erneutem gründlichen Ausheizen im Vakuum bei 700° C wurden bei 600° C 300 Torr N₂O eingefüllt und die Widerstandsänderung verfolgt. So konnte ein Überblick über die Chemisorption während der Katalyse gewonnen werden. Der Widerstand erreichte bereits nach einer Minute die entsprechenden Werte in Luft. Die spezifischen Leitfähigkeiten sollen im Verlauf dieser Arbeit mit der katalytischen Aktivität der Kontakte hinsichtlich des N₂O-Zerfalls verglichen werden. Es wird deshalb eine Temperatur von 600° C gewählt, die ungefähr in der Mitte des katalytischen Meßbereiches liegt. In Tabelle 2 auf Seite 19 und Abbildung 2 auf Seite 20 sind die spezifischen Leitfähigkeiten in Luft und Vakuum in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Katalysatoren angegeben. Sie sind ebenso wie die spezifischen Widerstände in den Tabellen 3 bis 11 (Seiten 23 - 31)

neben den geringen Meßfehlern (siehe Seite 17) mit einem Fehler von 15 % behaftet, der sich aus der Reproduzierbarkeit der Preßlinge ergibt. Dieser Fehler ist ein Erfahrungswert, der bei zahlreichen ähnlichen Untersuchungen²²⁾²³⁾ in unserem Institut an gepreßten Oxidpulvern gefunden wurde. Bei wiederholten Kontrollversuchen im Rahmen dieser Arbeit lagen die Werte nur maximal 5 % auseinander.

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit κ aus dem gemessenen Widerstand R wurde nach der Gleichung:

$$\kappa = \frac{1}{q \cdot R} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

vorgenommen.

l = Länge des Preßkörpers [cm]

q = Querschnitt des Preßkörpers [cm²]

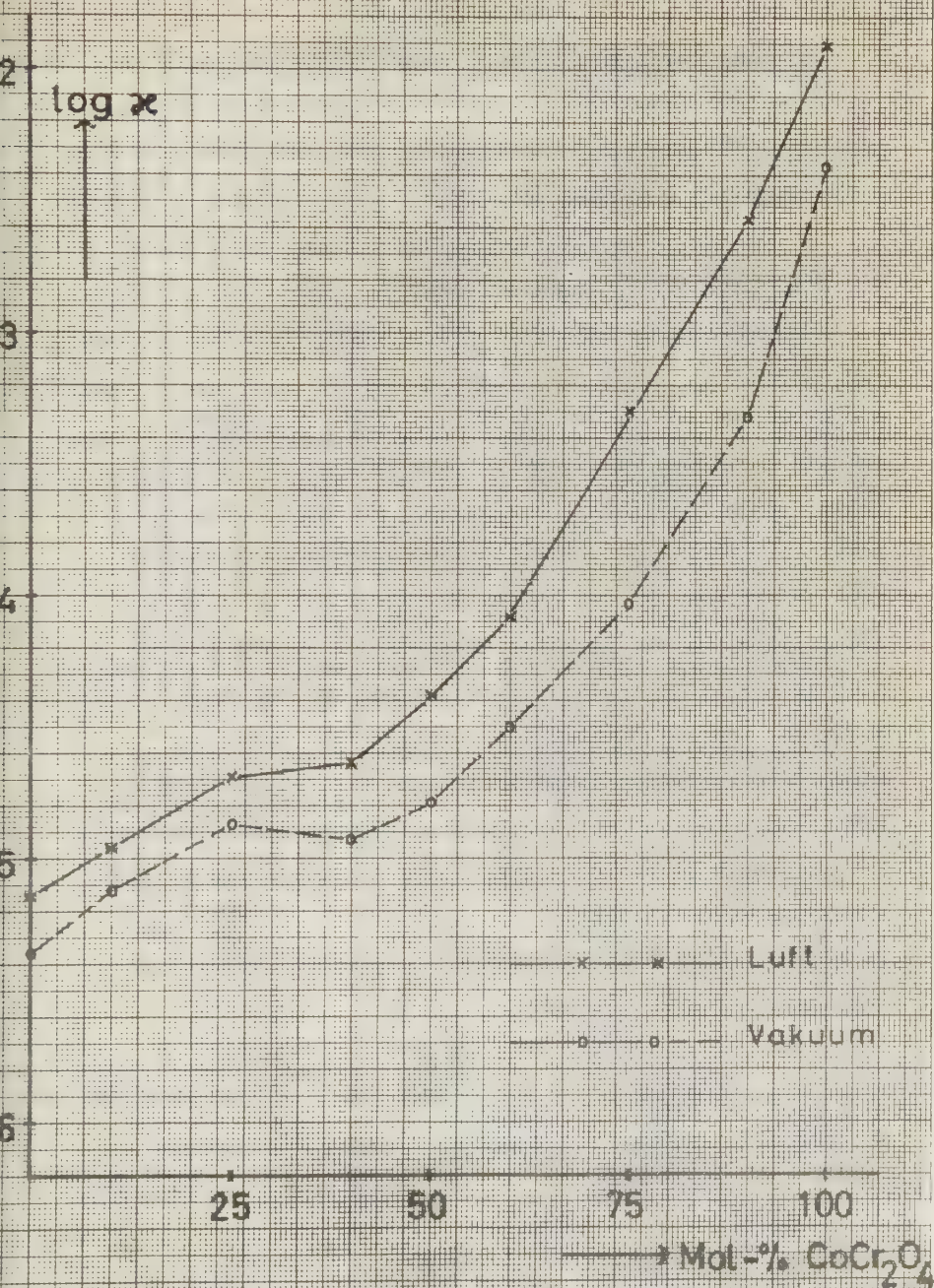
Tab. 2

Leitfähigkeiten der Kontakte bei 600° C:

Kat.Nr.	spez.Leitfähigk. κ_{luft}	spez.Leitfähigk. κ_{Vakuum}
1	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$4,39 \cdot 10^{-6}$
2	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$7,52 \cdot 10^{-6}$
3	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$
4	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
5	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$
6	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$
7	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$9,35 \cdot 10^{-5}$
8	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$
9	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$

Abb. 2

Log der spezifischen Leitfähigkeiten bei 600°C



4. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann durch ein Exponentialgesetz beschrieben werden, das der Arrheniusschen Gleichung ähnlich ist:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp(-\xi/kT) \quad (3)$$

ξ = Elektronenaktivierungsenergie[eV]

k = Boltzmann-Konstante ($8,61 \cdot 10^{-5}$ eV/Grad)

κ_0 = Konstante

Die Ableitung der Gleichung erfolgt unter der Annahme, daß die Besetzung der Terme im Bändermodell dem Boltzmannschen e-Satz unterliegt. ξ wird zwar in der Literatur allgemein als Elektronenaktivierungsenergie bezeichnet, sie gibt allerdings nur den halben Energiebetrag an, der benötigt wird, um ein Elektron anzuregen (z.B. vom Valenzband in das Leitungsband). In der Konstanten κ_0 sind die Werte der Beweglichkeiten der Ladungsträger sowie die effektiven Zustandsdichten im Valenz- und Leitungsband enthalten, die sich mit der Temperatur gegenläufig ändern und innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches κ_0 konstant erscheinen lassen.

Da κ dem spezifischen Widerstand ϱ umgekehrt proportional ist, kann man auch schreiben:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot \exp(\xi/kT) \quad (4)$$

Trägt man $\log \varrho$ gegen $1/T$ auf (siehe Abb. 3-6, Seiten 32-35), so läßt sich aus der Steigung der Geraden ξ berechnen:

$$\xi = \frac{k \cdot 2,303 \cdot (\log g_1 - \log g_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad [\text{eV}] \quad (5)$$

Für die Messungen wurde ein Temperaturintervall von 550 bis 700° C gewählt. Alle Geraden mit Ausnahme derjenigen von reinem CoCr_2O_4 haben im Gebiet von 590 bis 600° C einen leichten Knick, so daß die ermittelten ξ -Werte nur zwischen 600 und 700° C Gültigkeit besitzen. Derartige Schnittpunkte wurden auch an anderen Spinellen gefunden ⁹⁾²⁴⁾. Eine eindeutige Erklärung für diese Änderung der ξ -Werte mit der Temperatur steht noch aus. Die Aktivierungsenergie $\xi = 1,48$ eV für CoAl_2O_4 in Luft stimmt in guter Näherung mit einem Wert (1,55 eV) überein, der von Bradburn und Rigby ⁹⁾ für den Temperaturbereich von 700 bis 1000° C berechnet wurde. In Abbildung 7 auf Seite 36 sind die ermittelten Aktivierungsenergien in Vakuum (10^{-3} Torr) und in trockener Luft in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischphasen graphisch dargestellt.

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Widerstände

Kontakt 1 in Luft: $l = 1,533 \text{ cm}$

$$a = (0,612 \cdot 0,653) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$6,97 \cdot 10^4$	$1,82 \cdot 10^4$
685	10,43	$9,67 \cdot 10^4$	$2,52 \cdot 10^4$
662	10,70	$1,54 \cdot 10^5$	$4,02 \cdot 10^4$
642	10,93	$2,23 \cdot 10^5$	$5,81 \cdot 10^4$
624	11,15	$3,28 \cdot 10^5$	$8,55 \cdot 10^4$
602	11,42	$5,03 \cdot 10^5$	$1,31 \cdot 10^5$
583	11,68	$7,58 \cdot 10^5$	$1,98 \cdot 10^5$
566	11,92	$1,11 \cdot 10^6$	$2,89 \cdot 10^5$
550	12,15	$1,58 \cdot 10^6$	$4,12 \cdot 10^5$

$$\xi = 1,48 \text{ eV}$$

Tab. 3b

Kontakt 1 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$1,13 \cdot 10^5$	$2,95 \cdot 10^4$
683	10,46	$1,63 \cdot 10^5$	$4,25 \cdot 10^4$
665	10,66	$2,28 \cdot 10^5$	$5,94 \cdot 10^4$
643	10,92	$3,59 \cdot 10^5$	$9,36 \cdot 10^4$
624	11,15	$5,16 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$
602	11,42	$8,30 \cdot 10^5$	$2,16 \cdot 10^5$
582	11,69	$1,24 \cdot 10^6$	$3,23 \cdot 10^5$
566	11,92	$1,80 \cdot 10^6$	$4,69 \cdot 10^5$
552	12,12	$2,46 \cdot 10^6$	$6,41 \cdot 10^5$

$$\xi = 1,44 \text{ eV}$$

Tab. 4a

Kontakt 2 in Luft: $l = 1,533 \text{ cm}$

$$q = (0,648 \cdot 0,556) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$4,94 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^4$
681	10,48	$7,60 \cdot 10^4$	$1,79 \cdot 10^4$
662	10,70	$1,09 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^4$
643	10,92	$1,62 \cdot 10^5$	$3,81 \cdot 10^4$
622	11,17	$2,51 \cdot 10^5$	$5,90 \cdot 10^4$
598	11,48	$4,12 \cdot 10^5$	$9,68 \cdot 10^4$
579	11,73	$6,32 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^5$
563	11,97	$8,94 \cdot 10^5$	$2,10 \cdot 10^5$

$\xi = 1,48 \text{ eV}$

Tab. 4b

Kontakt 2 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
704	10,23	$6,78 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^4$
682	10,47	$1,04 \cdot 10^5$	$2,44 \cdot 10^4$
662	10,70	$1,52 \cdot 10^5$	$3,57 \cdot 10^4$
643	10,92	$2,22 \cdot 10^5$	$5,22 \cdot 10^4$
623	11,16	$3,37 \cdot 10^5$	$7,92 \cdot 10^4$
602	11,42	$5,29 \cdot 10^5$	$1,24 \cdot 10^5$
581	11,71	$8,31 \cdot 10^5$	$1,95 \cdot 10^5$
564	11,95	$1,19 \cdot 10^6$	$2,80 \cdot 10^5$

$\xi = 1,47 \text{ eV}$

Tab. 5a

Kontakt 3 in Luft: $l = 1,534 \text{ cm}$

$$q = (0,660 \cdot 0,610) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$\varrho [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$2,34 \cdot 10^4$	$6,14 \cdot 10^3$
687	10,42	$3,27 \cdot 10^4$	$8,58 \cdot 10^3$
666	10,64	$4,90 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^4$
647	10,87	$7,10 \cdot 10^4$	$1,86 \cdot 10^4$
630	11,07	$1,00 \cdot 10^5$	$2,62 \cdot 10^4$
607,5	11,36	$1,63 \cdot 10^5$	$4,28 \cdot 10^4$
591	11,58	$2,35 \cdot 10^5$	$6,17 \cdot 10^4$
571	11,84	$3,67 \cdot 10^5$	$9,63 \cdot 10^4$
552	12,12	$5,80 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^5$

$$\underline{\mathcal{E} = 1,48 \text{ eV}}$$

Tab. 5b

Kontakt 3 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$\varrho [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$3,27 \cdot 10^4$	$8,58 \cdot 10^3$
686	10,42	$4,71 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^4$
667	10,63	$6,80 \cdot 10^4$	$1,79 \cdot 10^4$
648	10,86	$1,01 \cdot 10^5$	$2,65 \cdot 10^4$
631	11,06	$1,46 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^4$
613	11,29	$2,17 \cdot 10^5$	$5,70 \cdot 10^4$
597	11,50	$3,10 \cdot 10^5$	$8,14 \cdot 10^4$
579	11,73	$4,56 \cdot 10^5$	$1,20 \cdot 10^5$
564	11,95	$6,50 \cdot 10^5$	$1,71 \cdot 10^5$
551	12,13	$8,90 \cdot 10^5$	$2,34 \cdot 10^5$

$$\underline{\mathcal{E} = 1,50 \text{ eV}}$$

Tab. 6a

Kontakt 4 in Luft: $l = 1,534$

$$q = (0,542 \cdot 0,650) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
704	10,23	$2,47 \cdot 10^4$	$5,67 \cdot 10^3$
686	10,43	$3,56 \cdot 10^4$	$8,18 \cdot 10^3$
663	10,69	$5,36 \cdot 10^4$	$1,23 \cdot 10^4$
642	10,93	$8,26 \cdot 10^4$	$1,90 \cdot 10^4$
623	11,16	$1,21 \cdot 10^5$	$2,78 \cdot 10^4$
601	11,44	$1,90 \cdot 10^5$	$4,36 \cdot 10^4$
582	11,69	$2,87 \cdot 10^5$	$6,59 \cdot 10^4$
565	11,92	$4,15 \cdot 10^5$	$9,53 \cdot 10^4$
549	12,17	$5,95 \cdot 10^5$	$1,37 \cdot 10^5$

$$\underline{\mathcal{E} = 1,43 \text{ eV}}$$

Tab. 6b

Kontakt 4 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$4,32 \cdot 10^4$	$9,92 \cdot 10^3$
685	10,44	$6,16 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$
663	10,69	$9,56 \cdot 10^4$	$2,20 \cdot 10^4$
639	10,97	$1,58 \cdot 10^5$	$3,62 \cdot 10^4$
622	11,17	$2,26 \cdot 10^5$	$5,20 \cdot 10^4$
600	11,45	$3,70 \cdot 10^5$	$8,50 \cdot 10^4$
579	11,73	$6,01 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$
560	12,01	$9,28 \cdot 10^5$	$2,13 \cdot 10^5$

$$\underline{\mathcal{E} = 1,53 \text{ eV}}$$

Tab. 7a

Kontakt 5 in Luft:

$$l = 1,528 \text{ cm}$$

$$q = (0,575 \cdot 0,655) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$1,39 \cdot 10^4$	$3,43 \cdot 10^3$
685	10,43	$1,91 \cdot 10^4$	$4,71 \cdot 10^3$
665	10,66	$2,73 \cdot 10^4$	$6,73 \cdot 10^3$
644	10,91	$4,06 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^4$
622	11,17	$6,14 \cdot 10^4$	$1,51 \cdot 10^4$
603	11,41	$9,09 \cdot 10^4$	$2,24 \cdot 10^4$
585	11,65	$1,30 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^4$
564	11,95	$2,03 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^4$
548	12,18	$2,94 \cdot 10^5$	$7,25 \cdot 10^4$

$$\xi = 1,37 \text{ eV}$$

Tab. 7b

Kontakt 5 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
705	10,22	$2,74 \cdot 10^4$	$6,75 \cdot 10^3$
683	10,46	$4,30 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^4$
667	10,64	$6,04 \cdot 10^4$	$1,49 \cdot 10^4$
643	10,92	$9,75 \cdot 10^4$	$2,40 \cdot 10^4$
622	11,17	$1,56 \cdot 10^5$	$3,85 \cdot 10^4$
600	11,45	$2,50 \cdot 10^5$	$6,16 \cdot 10^4$
584	11,67	$3,68 \cdot 10^5$	$9,07 \cdot 10^4$
565	11,92	$5,83 \cdot 10^5$	$1,44 \cdot 10^5$
549	12,17	$8,70 \cdot 10^5$	$2,14 \cdot 10^5$

$$\xi = 1,53 \text{ eV}$$

Tab. 8a

Kontakt 6 in Luft: $l = 1,525 \text{ cm}$

$$q = (0,563 \cdot 0,677) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$g [\Omega \cdot \text{cm}]$
704	10,23	$7,66 \cdot 10^3$	$1,92 \cdot 10^3$
682	10,47	$1,08 \cdot 10^4$	$2,70 \cdot 10^3$
661	10,71	$1,56 \cdot 10^4$	$3,90 \cdot 10^3$
642	10,93	$2,21 \cdot 10^4$	$5,52 \cdot 10^3$
622	11,17	$3,18 \cdot 10^4$	$7,95 \cdot 10^3$
602	11,42	$4,55 \cdot 10^4$	$1,14 \cdot 10^4$
579	11,73	$7,20 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^4$
565	11,92	$9,40 \cdot 10^4$	$2,35 \cdot 10^4$
548	12,18	$1,36 \cdot 10^5$	$3,40 \cdot 10^4$

$$\underline{\xi = 1,30 \text{ eV}}$$

Tab. 8b

Kontakt 6 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$g [\Omega \cdot \text{cm}]$
705	10,22	$1,49 \cdot 10^4$	$3,72 \cdot 10^3$
683	10,46	$2,25 \cdot 10^4$	$5,62 \cdot 10^3$
665	10,66	$3,19 \cdot 10^4$	$7,97 \cdot 10^3$
640	10,93	$5,20 \cdot 10^4$	$1,30 \cdot 10^4$
623	11,16	$7,70 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^4$
600	11,45	$1,26 \cdot 10^5$	$3,15 \cdot 10^4$
587	11,63	$1,72 \cdot 10^5$	$4,30 \cdot 10^4$
568	11,89	$2,58 \cdot 10^5$	$6,45 \cdot 10^4$
549	12,17	$3,98 \cdot 10^5$	$9,95 \cdot 10^4$

$$\underline{\xi = 1,50 \text{ eV}}$$

Tab. 9a

Kontakt 7 in Luft: $l = 1,528 \text{ cm}$

$$q = (0,608 \cdot 0,330) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$\varrho [\Omega \cdot \text{cm}]$
704	10,23	$3,40 \cdot 10^3$	$4,47 \cdot 10^2$
683	10,46	$4,50 \cdot 10^3$	$5,91 \cdot 10^2$
664	10,68	$5,87 \cdot 10^3$	$7,71 \cdot 10^2$
642	10,93	$8,00 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^3$
626	11,12	$1,02 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^3$
602	11,42	$1,44 \cdot 10^4$	$1,89 \cdot 10^3$
582	11,69	$1,94 \cdot 10^4$	$2,55 \cdot 10^3$
565	11,92	$2,50 \cdot 10^4$	$3,28 \cdot 10^3$
548	12,18	$3,28 \cdot 10^4$	$4,31 \cdot 10^3$

$$\underline{\xi = 1,04 \text{ eV}}$$

Tab. 9b

Kontakt 7 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$\varrho [\Omega \cdot \text{cm}]$
706	10,21	$1,10 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^3$
683	10,46	$1,63 \cdot 10^4$	$2,14 \cdot 10^3$
664	10,68	$2,30 \cdot 10^4$	$3,02 \cdot 10^3$
644	10,91	$3,41 \cdot 10^4$	$4,48 \cdot 10^3$
627	11,11	$4,77 \cdot 10^4$	$6,26 \cdot 10^3$
602	11,42	$7,76 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$
580	11,72	$1,18 \cdot 10^5$	$1,55 \cdot 10^4$
564	11,95	$1,67 \cdot 10^5$	$2,19 \cdot 10^4$
548	12,18	$2,38 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^4$

$$\underline{\xi = 1,40 \text{ eV}}$$

Tab. 10a

Kontakt 8 in Luft: $l = 1,521 \text{ cm}$

$$q = (0,514 \cdot 0,600) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
703	10,25	$6,22 \cdot 10^2$	$1,26 \cdot 10^2$
682	10,47	$7,70 \cdot 10^2$	$1,56 \cdot 10^2$
662	10,70	$9,50 \cdot 10^2$	$1,93 \cdot 10^2$
643	10,92	$1,15 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^2$
622	11,17	$1,45 \cdot 10^3$	$2,94 \cdot 10^2$
601	11,43	$1,80 \cdot 10^3$	$3,65 \cdot 10^2$
583	11,68	$2,17 \cdot 10^3$	$4,40 \cdot 10^2$
560	12,01	$2,76 \cdot 10^3$	$5,60 \cdot 10^2$
544	12,24	$3,28 \cdot 10^3$	$6,64 \cdot 10^2$

$$\underline{\mathcal{E} = 0,78 \text{ eV}}$$

Tab. 10b

Kontakt 8 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$S [\Omega \cdot \text{cm}]$
704	10,23	$1,79 \cdot 10^3$	$3,63 \cdot 10^2$
682	10,47	$2,56 \cdot 10^3$	$5,19 \cdot 10^2$
663	10,69	$3,45 \cdot 10^3$	$7,00 \cdot 10^2$
643	10,92	$4,80 \cdot 10^3$	$9,73 \cdot 10^2$
624	11,15	$6,72 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^3$
601	11,43	$1,00 \cdot 10^4$	$2,03 \cdot 10^3$
583	11,68	$1,39 \cdot 10^4$	$2,82 \cdot 10^3$
568	11,89	$1,87 \cdot 10^4$	$3,79 \cdot 10^3$
550	12,15	$2,66 \cdot 10^4$	$5,39 \cdot 10^3$

$$\underline{\mathcal{E} = 1,22 \text{ eV}}$$

Tab. 11a

Kontakt 9 in Luft: $l = 1,532 \text{ cm}$

$$q = (0,683 \cdot 0,629) \text{ cm}^2$$

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$\varrho [\Omega \cdot \text{cm}]$
705	10,22	$1,46 \cdot 10^2$	$4,09 \cdot 10$
681	10,48	$1,69 \cdot 10^2$	$4,74 \cdot 10$
661	10,71	$1,91 \cdot 10^2$	$5,36 \cdot 10$
641	10,94	$2,17 \cdot 10^2$	$6,09 \cdot 10$
618	11,22	$2,52 \cdot 10^2$	$7,07 \cdot 10$
597	11,50	$2,95 \cdot 10^2$	$8,27 \cdot 10$
579	11,73	$3,37 \cdot 10^2$	$9,45 \cdot 10$
562	11,97	$3,85 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^2$
547	12,19	$4,42 \cdot 10^2$	$1,24 \cdot 10^2$

$$\underline{\xi = 0,48 \text{ eV}}$$

Tab. 11b

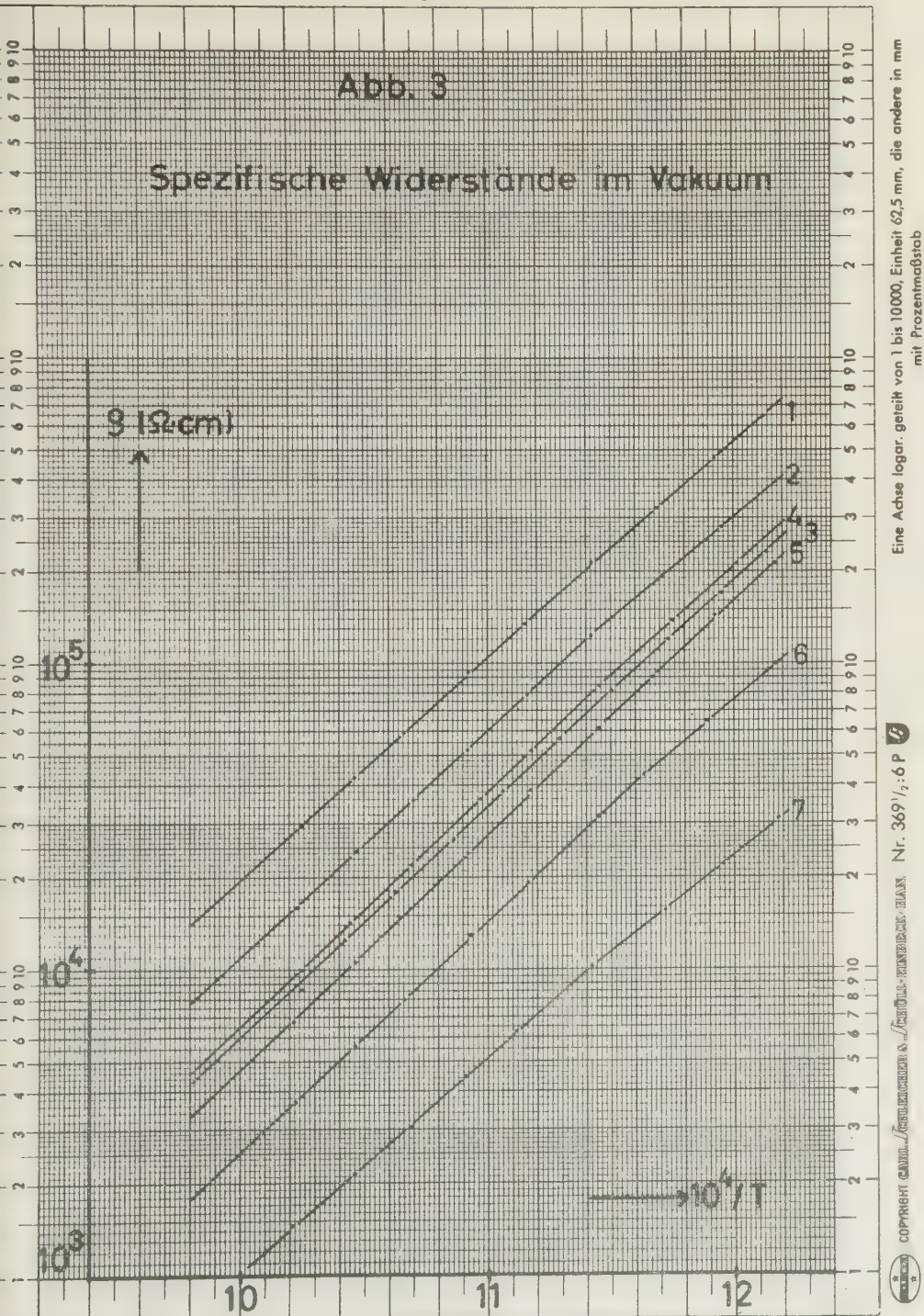
Kontakt 9 im Vakuum:

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{10^4}{T}$	$R [\Omega]$	$\varrho [\Omega \cdot \text{cm}]$
704	10,23	$3,24 \cdot 10^2$	$9,09 \cdot 10$
683	10,46	$3,86 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^2$
663	10,69	$4,61 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^2$
644	10,90	$5,48 \cdot 10^2$	$1,54 \cdot 10^2$
622	11,17	$6,77 \cdot 10^2$	$1,90 \cdot 10^2$
604	11,40	$7,97 \cdot 10^2$	$2,24 \cdot 10^2$
585	11,65	$9,65 \cdot 10^2$	$2,71 \cdot 10^2$
565	11,92	$1,18 \cdot 10^3$	$3,31 \cdot 10^2$
548	12,18	$1,41 \cdot 10^3$	$3,95 \cdot 10^2$

$$\underline{\xi = 0,67 \text{ eV}}$$

Abb. 3

Spezifische Widerstände im Vakuum



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

Abb. 4

Spezifische Widerstände im Vakuum

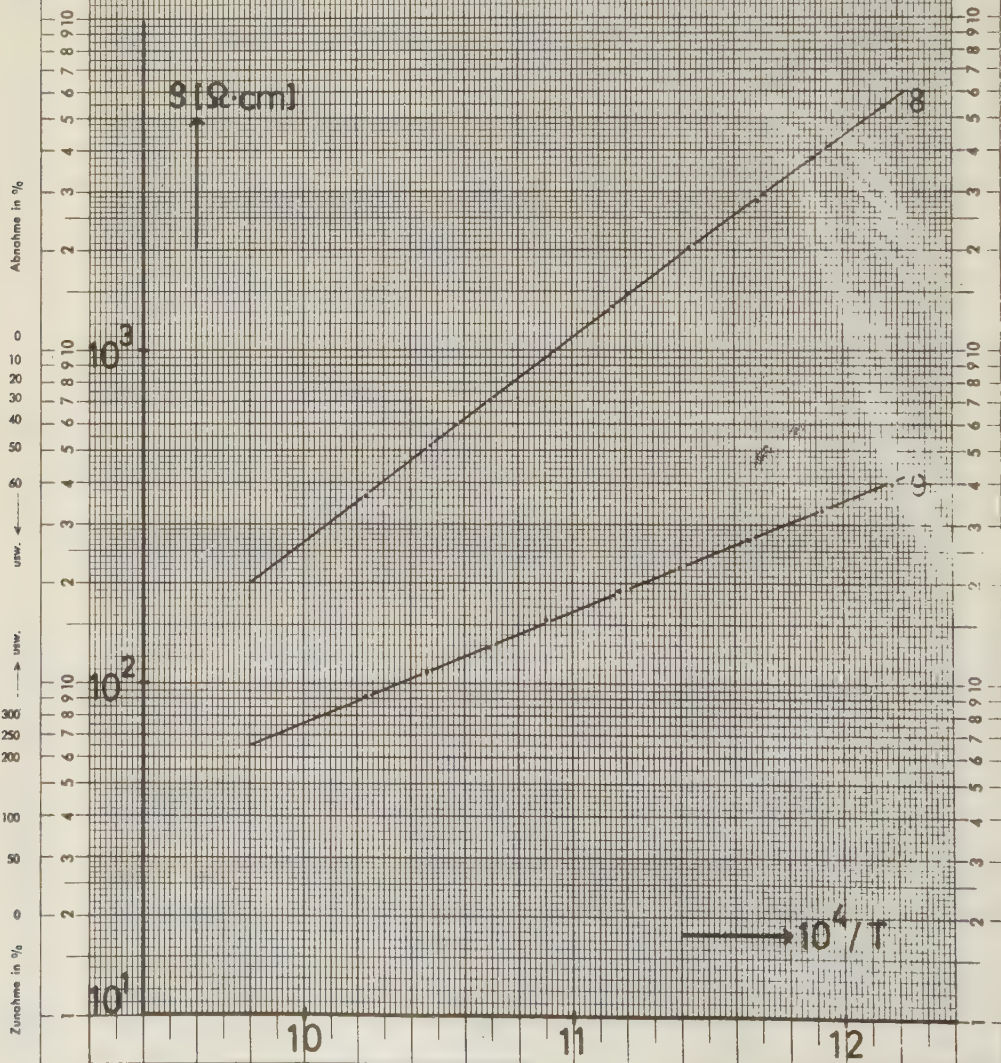
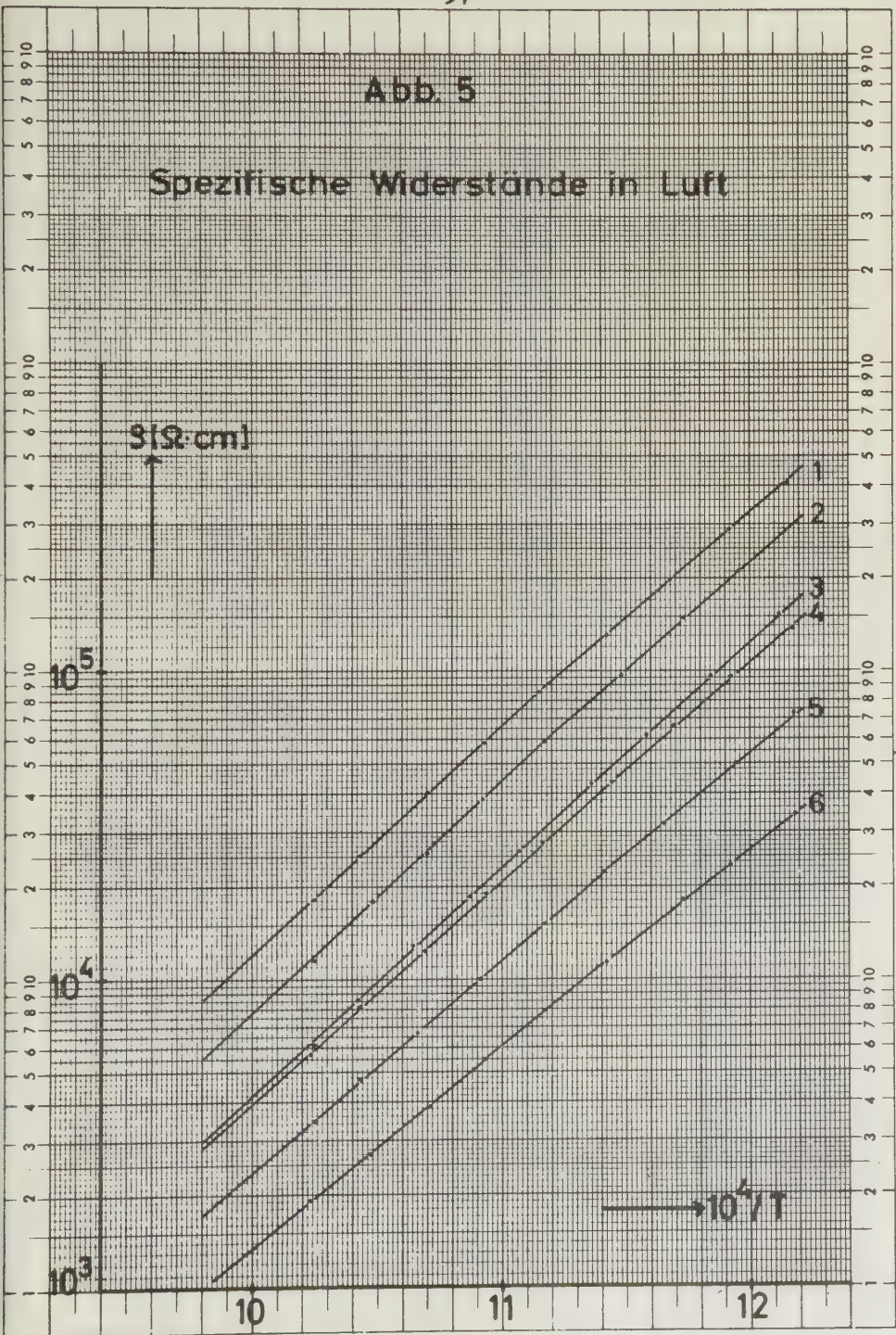


Abb. 5

Spezifische Widerstände in Luft



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62.5 mm , die andere in mm mit Prozentmaßstab

Abb. 6

Spezifische Widerstände in Luft

Abnahme in %

uw. → uw.

Zunahme in %

$\delta(\Omega \cdot m)$

10^3

10^2

10^1

10

11

12

$\rightarrow 10^4 / T$

7

8

9

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 1000, Einheit 62,5 μm , die andere in mm

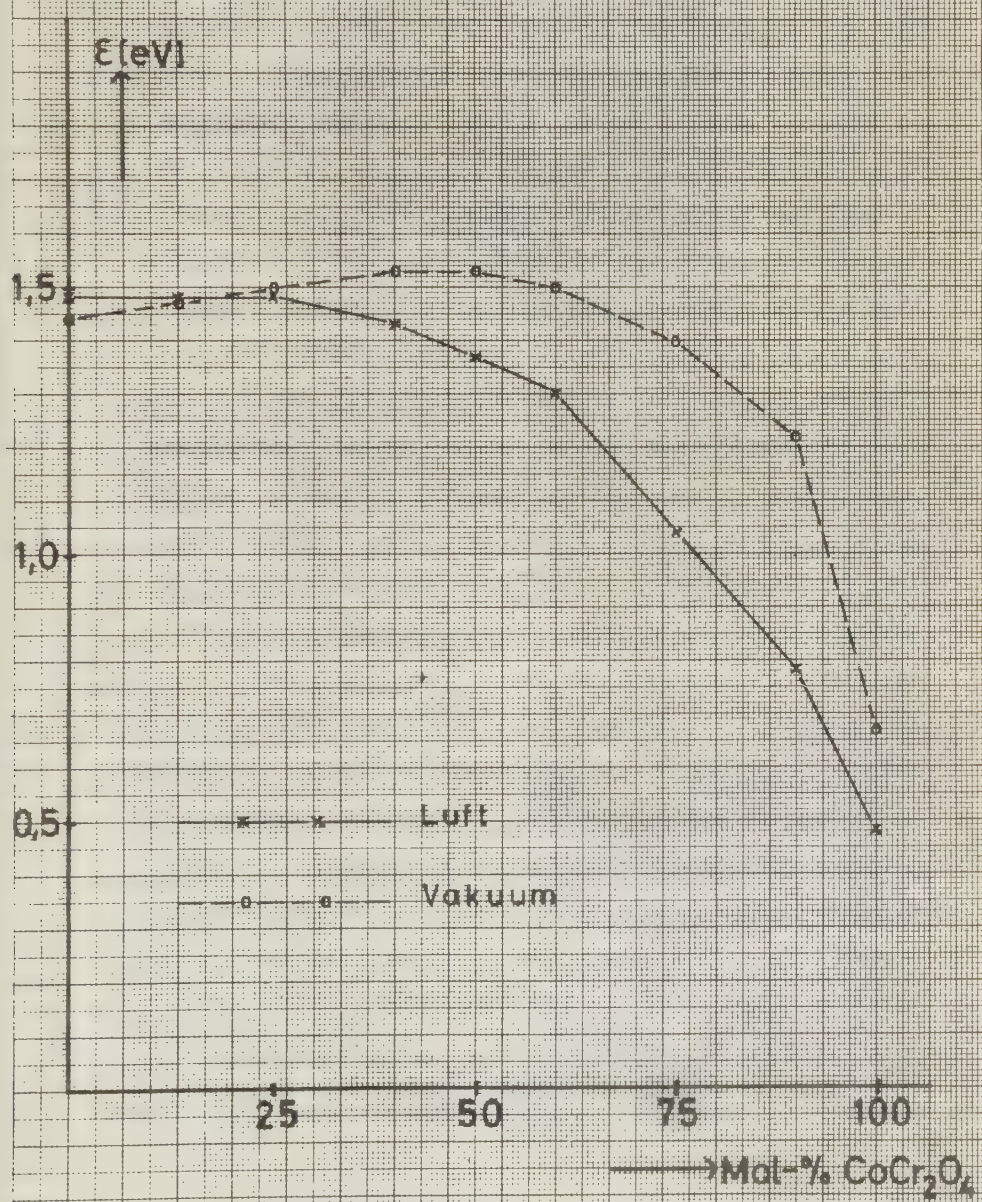
Nr. 359 1/2 6 P

Copyright 2001, Deutscher & Deutscher, Berlin, Germany

Deutscher

Abb. 7

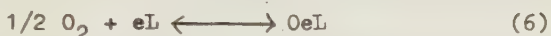
Aktivierungsenergie der Stromleitung (ϵ)



5. Besprechung der Ergebnisse

Wie aus der graphischen Darstellung in Abb. 2 (Seite 20) hervorgeht, nimmt die spezifische Leitfähigkeit sowohl in Luft als auch im Vakuum bei 10^{-3} Torr mit steigendem Kobaltchromit-Gehalt in Kobaltaluminat zu. Besonders im Bereich von 50 bis 100 Mol-% CoCr_2O_4 tritt ein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit auf, der von einem entsprechenden Abfall der Aktivierungsenergie der Stromleitung begleitet wird (Abb. 7, Seite 36). Während sich die ξ -Werte in Luft bis zum reinen CoAl_2O_4 hin dem Wert von 1,48 eV asymptotisch nähern, hat die Aktivierungsenergie im Vakuum zwischen 40 und 50 Mol-% CoCr_2O_4 ein schwaches Maximum. Dieses Maximum dürfte auch für die Sonderstellung des Kontaktes 4 für das Leitfähigkeitsverhalten im Vakuum verantwortlich sein. Im Einklang mit den Untersuchungen von Bradburn und Rigby ⁹⁾ und auch von Schmalzried ⁸⁾ sind die beiden reinen Komponenten p-Halbleiter. Durch die Chemisorption von Sauerstoff in trockener Luft wird die Leitfähigkeit aller Kontakte verbessert und die Elektronenaktivierungsenergie erniedrigt. Bei den Katalysatoren 1,2 und 3 liegt die Differenz zwischen den Werten in Luft und Vakuum innerhalb der Fehlergrenze. In einer N_2O -Atmosphäre von 300 Torr werden bereits nach einer Minute die entsprechenden Leitfähigkeitswerte in Luft erreicht, so daß es sinnvoll ist, diese Werte zum

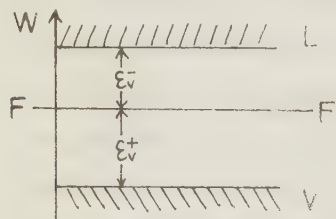
Vergleich mit der katalytischen Aktivität heranzuziehen. Die Chemisorption des Sauerstoffs, der in der Literatur nur als Elektronenakzeptor bekannt ist, kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



wobei durch das Symbol eL das freie Elektron im Gitter bezeichnet wird. Durch die Schaffung neuer Akzeptortermine wird dabei die Konzentration der freien Elektronen herabgesetzt bzw. neue Defektelektronen erzeugt. Vom Standpunkt der Gitterionen aus betrachtet, bedeutet die Abgabe von Elektronen eine Erhöhung der positiven Kationenwertigkeit, die nur bei Co und Cr möglich ist. Ersetzt man also dreiwertige Al-Ionen, die nur unter größtem Energieaufwand ihre Wertigkeit ändern können systematisch durch Cr^{3+} , so muß dieser Austausch zwangsläufig mit einer Verbesserung der p-Halbleitung verbunden sein.

Im Hinblick auf die abschließende Diskussion der Ergebnisse unter Berücksichtigung der Elektronentheorie der Katalyse ist es notwendig, kurz auf das Bändermodell der Halbleiter einzugehen. Die Halbleiter besitzen im allgemeinen ein vollständig mit Elektronen besetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Ist das verbotene Band dazwischen in der Größenordnung von kT , so können durch rein thermische Anregung Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband gelangen - wir erhalten eine den freien Elektronen äquivalente

Zahl von Defektelektronen (Eigenhalbleitung). Aber auch der Einbau von Störstellen in das Volumen des Festkörpers bietet durch die Schaffung von Akzeptor- und Donator-terminen zwischen Valenz- und Leitungsband die Möglichkeit zur Erzeugung freier Ladungsträger. Bei eingestelltem Elektronengleichgewicht haben Oberfläche und Volumen des Halbleiters ein gemeinsames elektrochemisches Potential (Fermi-Niveau), das in der verbotenen Zone liegt:



L = Leitungsband

V = Valenzband

FF = Fermi-Niveau

$\epsilon_v^-, \epsilon_v^+$ = Abstand des FF vom Leitungs- bzw. Valenzband

Sehen wir von Bandverbiegungen in der Nahe der Oberfläche, bedingt durch die Chemisorption, ab, so wird die Leitfähigkeit eines Halbleiters eindeutig durch die Lage des Fermi-Niveaus ϵ_v^+ im Innern des Kristalls bestimmt. Je höher das Potential liegt, desto größer ist die Elektronen- und desto kleiner ist die Defektelektronenkomponente. Wir erhalten einen n- oder einen p-Halbleiter, wenn eine dieser Komponenten gegenüber der anderen vernachlässigt werden kann. Bei einem Eigenhalbleiter sind beide Komponenten ihrer Größe nach vergleichbar und das Fermi-Niveau liegt ungefähr in der Mitte des verbotenen Bandes.

Die Zufügung bestimmter Beimischungen in das Gitter des Halbleiters führt zu einer gleichmäßigen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Fremdzusatz, die von einer entsprechenden Verschiebung des Fermi-Niveaus begleitet wird. In unserem Falle steigt parallel mit dem Chromgehalt in den Spinellen die Konzentration der Defektelektronen im Valenzband und die Folge ist ein Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit der p-Halbleiter und eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung auf das Valenzband. Wenn das Defektelektronengas nicht entartet ist, gilt für die Konzentration p der Defektelektronen:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{E_f}{kT}}, \text{ wobei } p_0 \text{ eine Konstante ist,}$$

die uns hier nicht interessieren soll.

III. Katalytische Messungen

1. Die Kinetik des N₂O-Zerfalls

Ein großer Teil der Versuche über den heterogenen N₂O-Zerfall läßt sich durch die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_1 \cdot K \cdot [N_2O]}{1 + K \cdot [N_2O] + K_1 \cdot [O_2]} \quad (7)$$

beschreiben ²⁵⁾; wobei k_1 die wahre Geschwindigkeitskonstante und K und K_1 die Adsorptionskoeffizienten sind. Unter dem Produkt $k = k_1 \cdot K$ versteht man die experimentell ermittelte, scheinbare Geschwindigkeitskonstante.

Gleichung (7) erhält man, wenn die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik auf unimolekulare Prozesse angewendet wird. Diese Vorstellung beruht auf der Gültigkeit der Langmuirschen Adsorptionsisotherme und der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Zahl der adsorbierten Moleküle ist. Man unterscheidet 3 Spezialfälle von Gleichung (7):

a.) Hemmung durch starke Sauerstoffadsorption, so daß

$K[N_2O] \ll K_1 O_2 + 1$ und damit gilt:

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[N_2O]}{1 + K_1[O_2]} \quad (8)$$

Ein derartiges Gesetz konnte an zahlreichen Oxiden beobachtet werden ²⁵⁾.

b.) Starke Hemmung durch Adsorption von N_2O , so daß

$$1 + K_1 [O_2] \ll K [N_2O]:$$

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[N_2O]}{K[N_2O]} = k_1 \quad (9)$$

Der Zerfall folgt einem Zeitgesetz 0. Ordnung.

c.) Keine oder nur geringe Hemmung durch Adsorption von O_2 und N_2O :

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k[N_2O] \quad (10)$$

Diese Geschwindigkeitsgleichung konnte an zahlreichen Oxiden und besonders an Metallen nachgewiesen werden ²⁵⁾²⁶⁾. Einen geringeren Einfluß der Sauerstoffadsorption als in Gleichung (7) auf Seite 44 fanden Winter ²⁰⁾ und Parravano und Rheaume ²⁷⁾ an dotierten Nickeloxiden und Mn_2O_3 :

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[N_2O]}{1+a[N_2O]+b[O_2]^{1/2}} \quad (11)$$

2. Apparaturbeschreibung

Da sich beim N_2O -Zerfall die Molzahl ändert und sowohl Anfangs- als auch Endprodukte gasförmig sind, war es möglich, die von Schwab, Staeger und von Baumbach ¹⁰⁾ angegebene und von Schwab und Zorn ²⁸⁾ weiterentwickelte Umlaufapparatur zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zu verwenden. Sie arbeitet nach dem Thermosyphonprinzip und erlaubt die Ver-

folgung der Reaktion durch Druckablesung am Manometer. Bei konstantem Volumen des Reaktionsraumes tritt durch Vermehrung der Molzahl eine Druckerhöhung ein, und zwischen Anfangs- und Enddruck besteht die einfache Beziehung:

$$p_e = p_a + \frac{p_a}{2} \quad (12)$$

Die Apparatur besteht aus 3 Teilen (siehe Abb. 8, Seite 44):

- a.) Hochvakuumanlage (Ölrotationspumpe, Vorvakuumreservoir, dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe)
- b.) Der Gasvorratsraum setzt sich zusammen aus einem 10 l Kolben (R_1) zur Aufbewahrung des N_2O , einem 500 ml Kolben (R_2) zur Vordosierung, dem Anschluß h_3 für die Leitfähigkeitsmessungen und einem Mosermanometer (M_2).
- c.) Das Reaktionsgefäß stellt ein geschlossenes Röhrensystem dar, das über Schliff S_4 mit dem Gasvorratsraum und dem Quecksilbermanometer M_1 verbunden ist. Das Zuleitungsrohr zu diesem Manometer besitzt ein Volumen, das gegenüber dem Reaktionsraum vernachlässigbar ist. Die Schläiffe S_1 , S_2 und S_3 ermöglichen eine mühelose Zerlegung des Gefäßes und fangen gleichzeitig durch die Kugelschläiffe S_2 und S_3 eventuelle Stöße und Spannungen, die besonders durch die hohen Temperaturen in der Heizzone entstehen könnten, auf. Ein Röhrenofen heizt den einen Schenkel auf, während der andere von einem Kühler umgeben ist, dessen Wasser von einem Höppler-Ultra-Thermostaten auf $20^\circ \pm 0,2^\circ \text{ C}$ gehalten

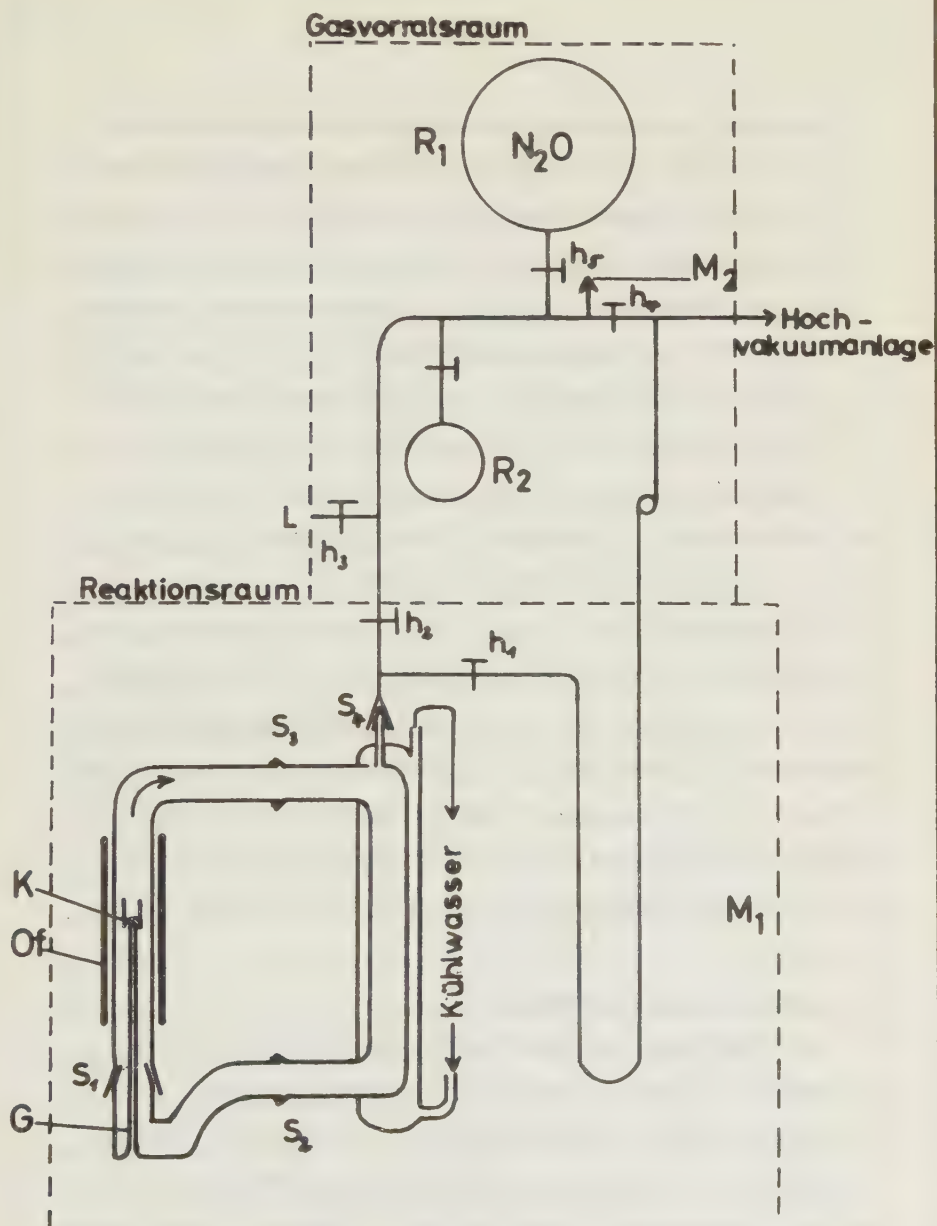


Abb. 8

wird, um Druckschwankungen durch die Zimmertemperatur zu vermeiden. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Schenkeln verursacht einen Konvektionsstrom (s. Pfeil). Die Temperatur in der Heizzone wird durch ein Pt/PtRh-Thermoelement im Glasrohr G, das andererseits auch als Träger für das Katalysatorkörbchen K dient, gemessen. Das Körbchen ist abnehmbar und wird ebenso wie der im Ofen befindliche Teil der Apparatur vor jeder neuen Katalysatorfüllung mit Chromschwefelsäure gereinigt. Ein Fallbügelregler (Hartmann & Braun, Frankfurt/M.) hält in Verbindung mit dem Thermoelement die Ofentemperatur im Bereich von 600 bis 700° C auf $\pm 3^{\circ}$ C genau. Beim Erreichen der gewünschten Temperatur schaltet sich der Regler automatisch ab, so daß der Strom über einen parallel geschalteten Widerstand R fließen muß, der so gewählt ist, daß die Stromstärke nur um einige Zehntel Ampère geringer wird und eine langsame Abkühlung des Ofens gewährleistet. Dadurch ist es möglich, die Temperaturschwankungen auf ein Minimum zu reduzieren.

3. Durchführung der Messungen

Nach dem Einwiegen des Katalysators in das Körbchen K - die geeignete Einwaage wurde durch Vorversuche ermittelt und betrug für alle Untersuchungen 2 g - wird der Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und Wasser von 20° C über den Thermostaten durch den Kühler gepumpt. Anschließend

wird der Reaktionsraum durch Öffnen der Hähne h_2 und h_4 so lange evakuiert bis sich ein Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} Torr einstellt. Um zu prüfen, ob noch eine nennenswerte Entgasung der Probe stattfindet, soll dieser Druck nach dem Abschalten von h_4 noch mindestens 10 Minuten erhalten bleiben.

Wenn die Hähne h_2 und h_4 geschlossen sind, läßt man N_2O aus dem Vorratskolben in R_2 eintreten und schließt dann h_5 . Jetzt wird durch kurzzeitiges Öffnen von h_2 das Reaktionsgefäß gefüllt und der Anfangsdruck p_a am Manometer M_1 abgelesen. Um eine Rückdiffusion zu vermeiden, soll nach dem Schließen von h_2 der Druck im Gasvorratsraum noch größer als p_a im Reaktionsraum sein. Die sofort einsetzende Druckänderung wird mit der Lupe am Manometer M_1 verfolgt. Bei Versuchen mit sehr aktiven Katalysatoren zerfällt schon ein Teil des N_2O beim Öffnen von h_2 , so daß der abgelesene Anfangsdruck eine große Unsicherheit aufweist. Deshalb ist es ratsam, den Anfangsdruck aus dem Enddruck p_e zu berechnen, der sich meist nach 45 bis 60 Minuten einstellt. Bei weniger guten Katalysatoren wird p_e erst nach längerer Zeit erreicht. Es gibt dann zwei Möglichkeiten p_e zu ermitteln: durch Extrapolation der Meßwerte (siehe Seite 47) oder durch kurzes Aufheizen auf Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit hin-

reichend groß ist und anschließendes Abkühlen auf die ursprüngliche Temperatur.

4. Meßergebnisse

a.) Berechnung von k

Unter der Annahme, daß keine oder nur eine geringe Hemmung der Reaktion durch adsorbierten Sauerstoff erfolgt, gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit des N_2O -Zerfalls das Zeitgesetz 1. Ordnung für unimolekulare Reaktionen:

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k \cdot p_{N_2O} \quad (13)$$

Da bei der vorher beschriebenen Apparatur nur der Gesamtdruck im Reaktionsraum gemessen werden kann, muß diese Gleichung umgeformt werden. Unter Verwendung des Gesamtdruckes p und des Enddruckes p_e erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck:

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot (p_e - p) \quad (14)$$

Bei hinreichend langsamen Reaktionen ist durch Einsetzen des Differenzenquotienten eine direkte Bestimmung von k mit Hilfe von Gleichung (14) möglich:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} = k \cdot p_m ; p_m = \frac{p_2 + p_1}{2} \quad (15)$$

Wenn man jeweils $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ gegen p_m aufträgt, gibt der Anstieg der Geraden, die man durch die erhaltenen Punkte legt, den Wert von k an. Außerdem ist durch Extrapolation auf den Wert $\frac{\Delta p}{\Delta t} = 0$ eine Bestimmung des Enddruckes p_e möglich. Es sei noch

erwähnt, daß alle Drucke nur an einer Schenkelhälfte des Manometers abgelesen wurden und somit der wahre Druck $2p$ ist. In sämtlichen Gleichungen kürzt sich aber der Faktor 2 heraus. Auf eine Auswertung der Meßergebnisse nach diesem Verfahren mußte verzichtet werden, da die Meßpunkte zu stark streuten. Deshalb wurde k nach der graphischen Methode unter Verwendung der integrierten Gleichung (14) bestimmt:

Die Integration von Gleichung (14) in den Grenzen $p_a = \frac{2}{3} \cdot p_e$ zur Zeit $t = 0$ und p zur Zeit t ergibt:

$$\log (p_e - p) = \log (p_e - p_a) - 0,4343 \cdot k \cdot t \quad (16)$$

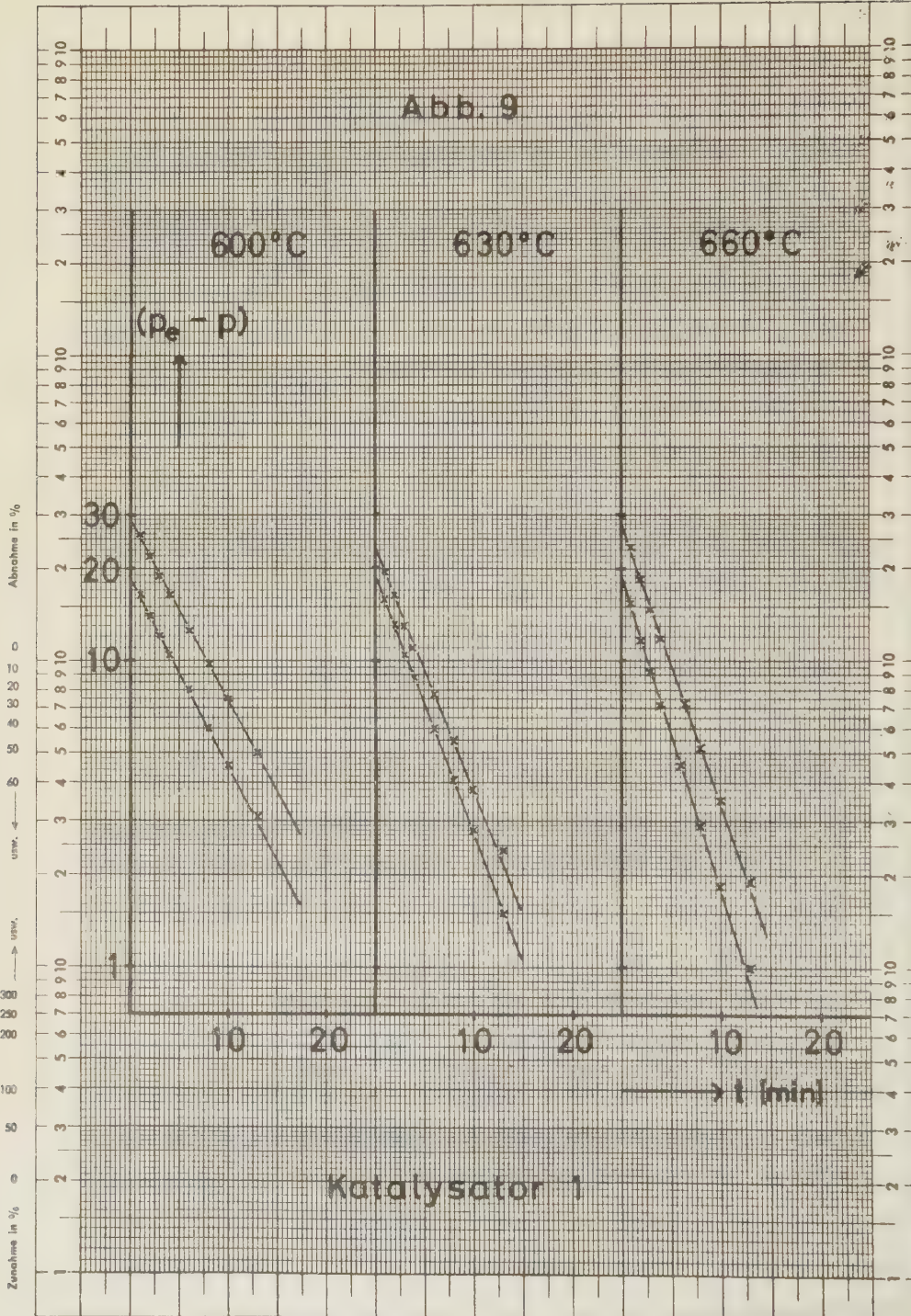
Trägt man $\log (p_e - p)$ gegen t auf, so kann man aus dem Steigungsmaß der Geraden k ermitteln:

$$k = \frac{\log (p_e - p_1) - \log (p_e - p_2)}{0,4343 \cdot (t_2 - t_1)} \quad (17)$$

wobei p_1 und p_2 zwei Drucke zur Zeit t_1 bzw. t_2 bedeuten. Der Anfangsdruck p_a fällt dabei heraus, so daß eine wesentliche Fehlerquelle (siehe Seite 46) beseitigt ist.

In Abbildung 9 auf Seite 49 ist am Beispiel des Katalysators 1 bei 3 verschiedenen Temperaturen und jeweils 2 Anfangsdrucken $\log(p_e - p)$ gegen t aufgetragen. Die erhaltenen Punkte liegen praktisch auf einer Geraden und zeigen, daß unter Berücksichtigung des großen Druckbereiches, in dem die Messungen erfolgten, die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung berechtigt ist. Bei kritischer Betrachtung der berechneten Werte fällt allerdings auf, daß bei einem großen Teil der Meßreihen die Reaktionsisothermen für den größten Anfangsdruck den kleinsten k -Wert ergeben. Diese Tatsache deutet auf eine geringe Sauerstoffhemmung hin.

Abb. 9



Alle Katalysatoren wurden bei 570°, 600°, 630° und 660° C sowie im Druckbereich von ca. 80 bis 120 Torr N₂O untersucht. Die berechneten k-Werte und der Mittelwert $\bar{k}$ sind in den Tabellen 12 - 20 zusammengefaßt. Der Index von k soll jeweils den ungefähren Wert von p_a angeben.

b.) Ermittlung der Aktivierungsenergie

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k gilt die Arrheniussche Gleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (18)$$

Darin bedeuten:

E = Aktivierungsenergie (cal/Mol)

A = Häufigkeitsfaktor

R = allg. Gaskonstante (1,986 cal/Mol·Grad)

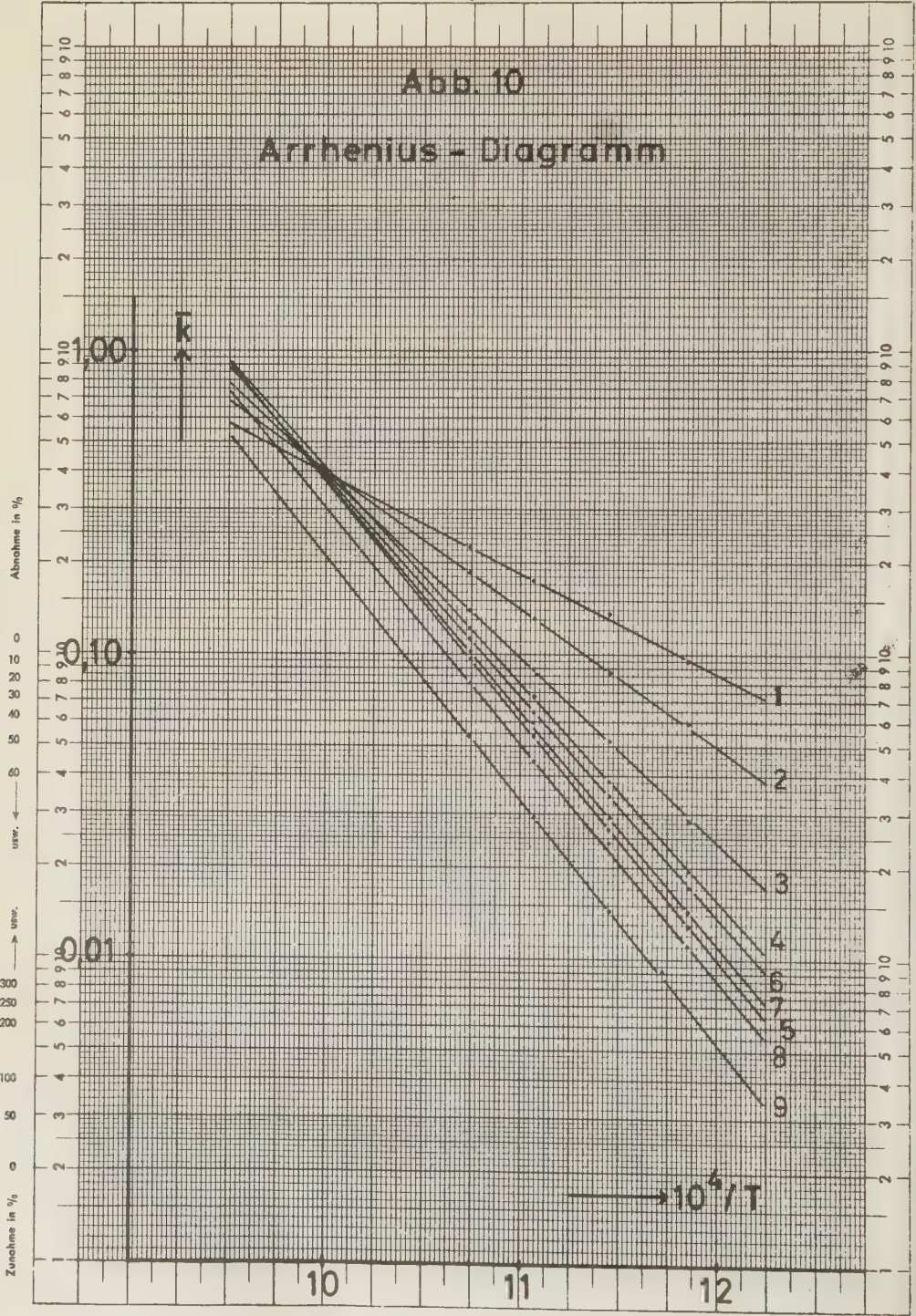
Bei Anwendung von Gleichung (18) zur Bestimmung von E darf allerdings nur ein beschränkter Temperaturbereich gewählt werden, da der Häufigkeitsfaktor A, der unter anderem ein statistisches Glied und einen sterischen Faktor enthält, keine reine Konstante darstellt, sondern ebenfalls eine geringe Temperaturabhängigkeit besitzt. Setzt man in die Arrheniussche Gleichung die scheinbare Geschwindigkeitskonstante $k = k_1 \cdot K$ (siehe Seite 44) ein, so muß berücksichtigt werden, daß die Arrheniussche Beziehung streng genommen nur für k_1 gilt. Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten K gehorcht der van't Hoff'schen Reaktionsisobare:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\lambda}{R \cdot T^2} \quad (19)$$

λ ist die Adsorptionswärme.

Durch Logarithmieren und Differenzieren der Beziehung $k = k_1 \cdot K$

Abb. 10
Arrhenius - Diagramm



erhält man:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a - \lambda}{R \cdot T^2} \quad (20)$$

$E = E_a - \lambda$ heißt scheinbare Aktivierungsenergie (Bruttoaktivierungsenergie), E_a ist die wahre Aktivierungsenergie, die um den Betrag von λ verfälscht ist. Da sich über λ nichts Verbindliches aussagen läßt, kann man nur E berechnen.

Ausgangspunkt für die experimentelle Ermittlung von E ist die Arrheniussche Gleichung, die in folgender Form angewandt wird:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (21)$$

Trägt man $\log k$ von Tab. 12 - 20 (Seite 55-57) der einzelnen Katalysatoren als Funktion von $1/T$ auf, so erhält man die in Abb. 10, Seite 51, dargestellten Geraden. Die Berechnung von E erfolgt aus dem Steigungsmaß:

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot (\log k_1 - \log k_2)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (22)$$

Die Bruttoaktivierungsenergien sind gemeinsam mit den Häufigkeitsfaktoren A in den Tabellen 12 - 20, Seite 55-57, angegeben.

c.) Fehlerrechnung

Für die Fehlerbetrachtung der Geschwindigkeitskonstanten k und der Aktivierungsenergie E können die durch die Unsicher-

heit der Ablesung und die mangelhafte Reproduzierbarkeit entstehenden zufälligen Fehlerherangezogen werden. Über diemöglichen systematischen Fehler wie störende Nebenreaktionen oder ungenügende Eichung eines Messinstrumentes ist nichts bekannt.

Da die maximalen Fehler der gemessenen Werte bei 2% und weniger liegen, ist es sinnvoll, den relativen Einzelfehler durch partielle Differentiation der zur Berechnung von k und E verwendeten Formeln zu ermitteln. Unter der Annahme eines teilweisen Ausgleichs der Einzelfehler erhält man für den mittleren relativen Fehler von k aus Gleichung (17),

Seite 48:

$$\frac{\Delta K}{K} = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial t_1} \Delta t_1\right)^2 + \left(\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial t_2} \Delta t_2\right)^2 + \left(\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial p_1} \Delta p_1\right)^2 + \left(\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial p_2} \Delta p_2\right)^2} \quad (23)$$

Die einzelnen Unsicherheiten Δp und Δt sind praktisch für alle Messungen gleich und hängen weitgehend vom Ablesefehler am Manometer bzw. Zeitmesser ab. Man darf daher setzen

$\Delta p_1 = \Delta p_2 = \Delta p = \pm 0,2$ Torr und $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t = \pm 2$ Sek.

$$\frac{\Delta k}{k} = \pm 0,02 = \pm 2,0\%$$

Bei den Versuchsbedingungen war eine Temperaturkonstanz von $T = \pm 3^\circ\text{K}$ realisierbar. Setzt man für $R = 1,986$ cal/Mol·Grad; $T = 888^\circ\text{K}$; $E = 30000$ cal/Mol, so ergibt sich mittels der Arrheniusschen Gleichung:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{E}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta T}{T} = \pm 0,057 = \pm 5,7\%$$

Demnach ist der mittlere relative Gesamtfehler:

$$\frac{\Delta k}{k} = \pm 6,1 \%$$

=====

Die Unsicherheiten von k beeinflussen die Genauigkeit der Berechnung der Aktivierungsenergie. Dies läßt sich dadurch zeigen, daß man auf Gleichung (22), Seite 52, eine der Formel (23) analoge Beziehung anwendet. Man erhält schließlich für den mittleren relativen Gesamtfehler:

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm 0,12 = \pm 12 \%$$

=====

5. Besprechung der Ergebnisse unter Berücksichtigung des Kompensationseffektes

Als Maß für die katalytische Aktivität benutzt man im allgemeinen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Wie wir später sehen werden, ist diese Annahme nur unter bestimmten Voraussetzungen richtig. Abbildung 11 (Seite 58) zeigt den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k als Funktion des CoCr_2O_4 -Zusatzes in CoAl_2O_4 . Der systematische Austausch von Al durch Cr führt zu einem gleichmäßigen Abfall der katalytischen Aktivität. Lediglich Katalysator 5 mit gleichen Anteilen Chromit und Aluminat weicht in seinem Verhalten im Gegensatz zu den entsprechenden Leitfähigkeitswerten ab. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden, doch könnten für diesen

Tab. 12

Katalysator 1

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,211	0,158	0,135	0,092
k ₅₀	0,228	0,182	0,133	0,095
k ₄₀	0,235	0,188	0,143	0,102
k	0,225	0,176	0,137	0,096

$$E = 15,3 \text{ kcal/Mol}; A = 8,81 \cdot 10^2$$

Tab. 13

Katalysator 2

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,180	0,133	0,087	0,060
k ₅₀	0,192	0,133	0,088	
k ₄₀	0,186	0,127		0,059
k	0,186	0,131	0,0875	0,0595

$$E = 19,8 \text{ kcal/Mol}; A = 8,07 \cdot 10^3$$

Tab. 14

Katalysator 3

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,142	0,090	0,054	0,0283
k ₅₀	0,139			
k ₄₀	0,141	0,090	0,050	0,0285
k	0,140	0,090	0,052	0,0284

$$E = 26,7 \text{ kcal/Mol}; A = 2,52 \cdot 10^5$$

Tab. 15

Katalysator 4

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,116	0,074	0,0372	0,0191
k ₅₀	0,128	0,073	0,0378	0,0200
k ₄₀	0,126	0,071	0,0403	
k̄	0,123	0,073	0,0384	0,0195

$$E = 31,2 \text{ kcal/Mol}; A = 2,44 \cdot 10^6$$

Tab. 16

Katalysator 5

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,095	0,052	0,0264	0,0128
k ₅₀	0,101	0,053	0,0277	
k ₄₀	0,103	0,057	0,0261	0,0133
k̄	0,097	0,054	0,0267	0,0130

$$E = 34,8 \text{ kcal/Mol}; A = 1,36 \cdot 10^7$$

Tab. 17

Katalysator 6

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,104	0,066	0,0325	0,0170
k ₅₀	0,116	0,063		0,0175
k ₄₀	0,119	0,066	0,0359	
k̄	0,113	0,065	0,0342	0,01725

$$E = 32,2 \text{ kcal/Mol}; A = 4,00 \cdot 10^6$$

Tab. 18

Katalysator 7

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,102	0,060	0,0286	0,0143
k ₅₀	0,102	0,059		
k ₄₀	0,101	0,060	0,0296	0,0142
k̄	0,102	0,060	0,0292	0,0143

$$\underline{E = 34,1 \text{ kcal/Mol}; A = 1,01 \cdot 10^7}$$

Tab. 19

Katalysator 8

°C	660°	630°	600°	570°
k ₆₀	0,085	0,0436	0,0228	0,0111
k ₅₀	0,081	0,0430		0,0111
k ₄₀	0,078	0,0484	0,0257	
k̄	0,081	0,0450	0,0243	0,0111

$$\underline{E = 35,3 \text{ kcal/Mol}; A = 1,57 \cdot 10^7}$$

Tab. 20

Katalysator 9

°C	660°	630°	600°	580°
k ₆₀	0,050	0,0283	0,0133	0,0088
k ₅₀	0,052	0,0286		
k ₄₀	0,060	0,0313	0,0159	0,0096
k̄	0,054	0,0294	0,0144	0,0092

$$\underline{E = 37,1 \text{ kcal/Mol}; A = 2,83 \cdot 10^7}$$

Abb. 11

Log der Geschwindigkeitskonstanten in
Abhängigkeit von der Zusammensetzung

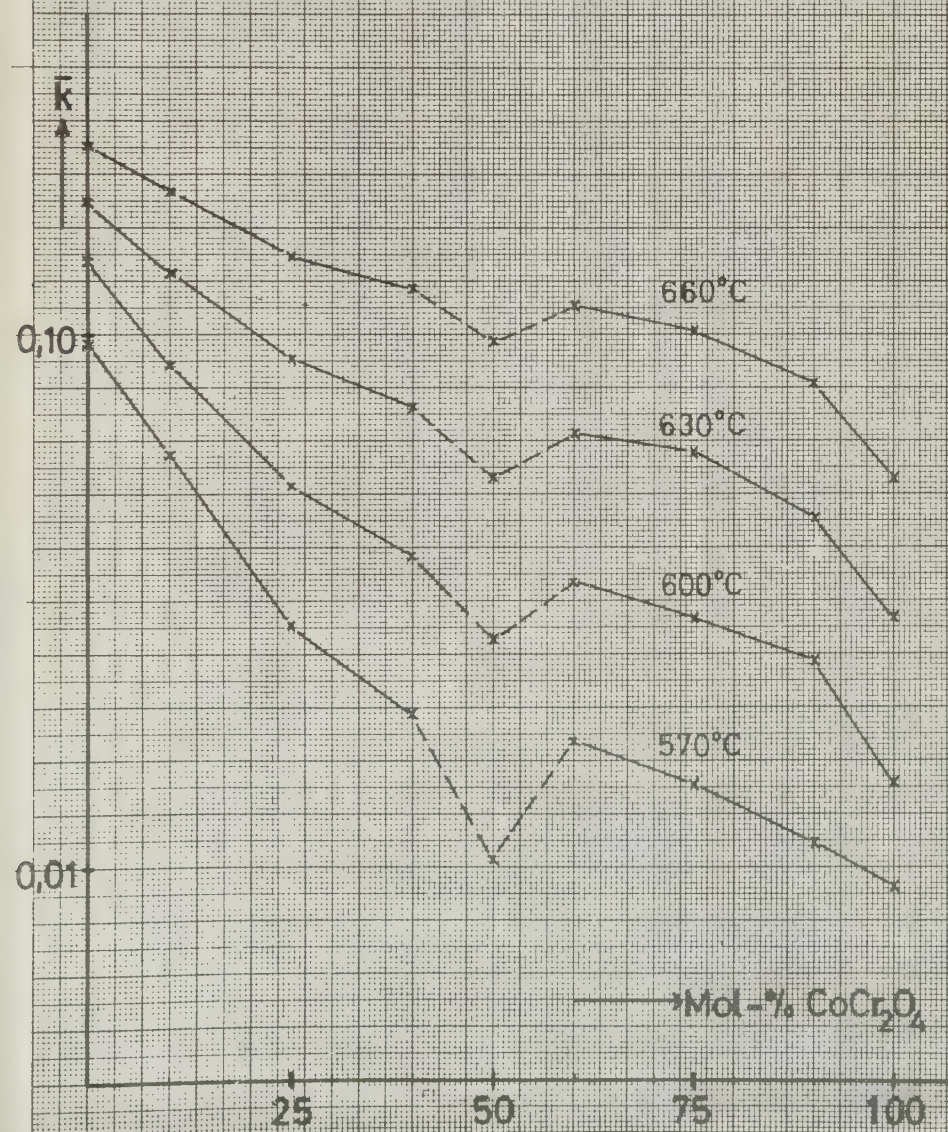


Abb. 12

Bruttoaktivierungsenergie als Funktion der Zusammensetzung

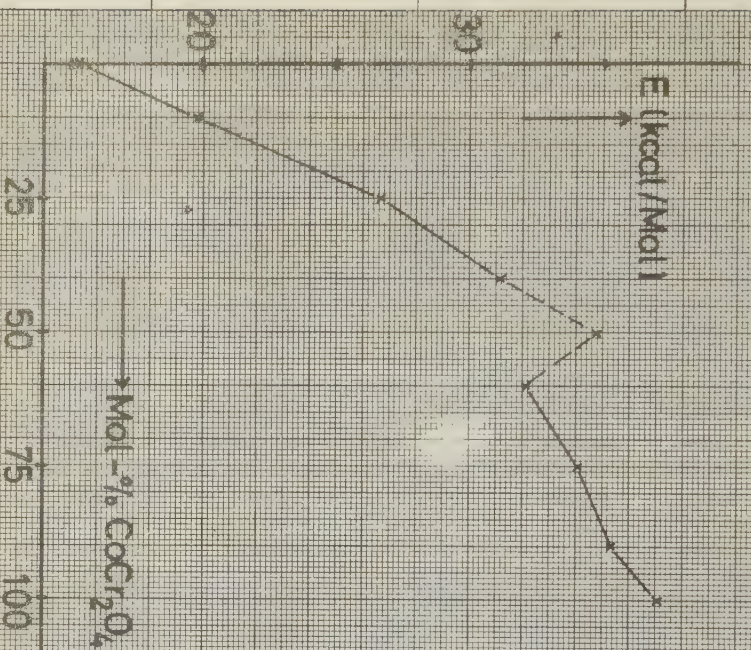


Abb. 13

Log des Häufigkeitsfaktors als Funktion der Zusammensetzung

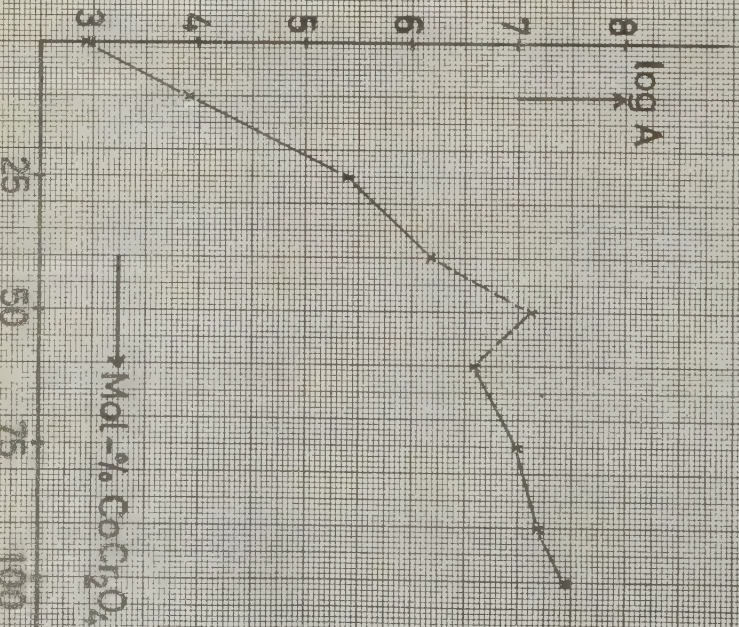


Abb. 14

$$A = f(E)$$

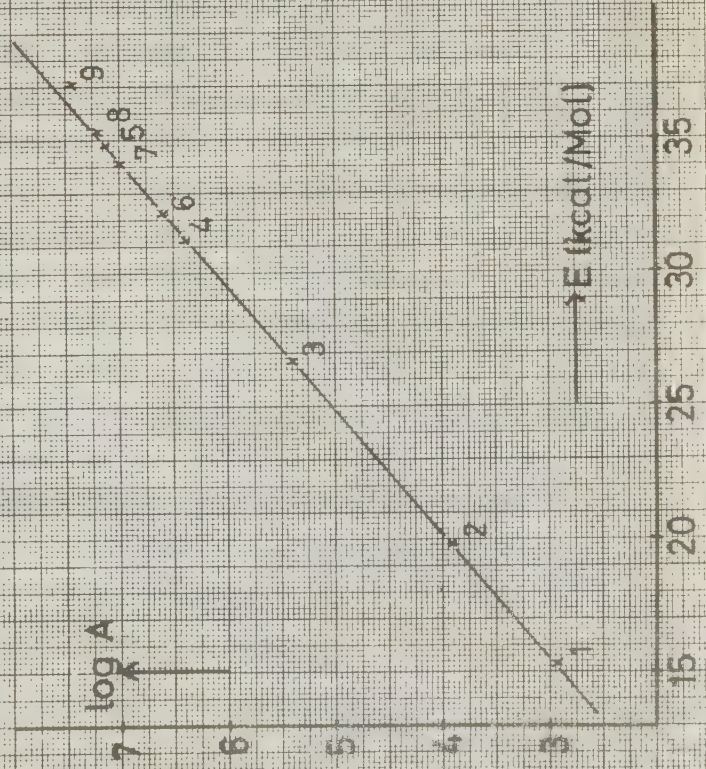
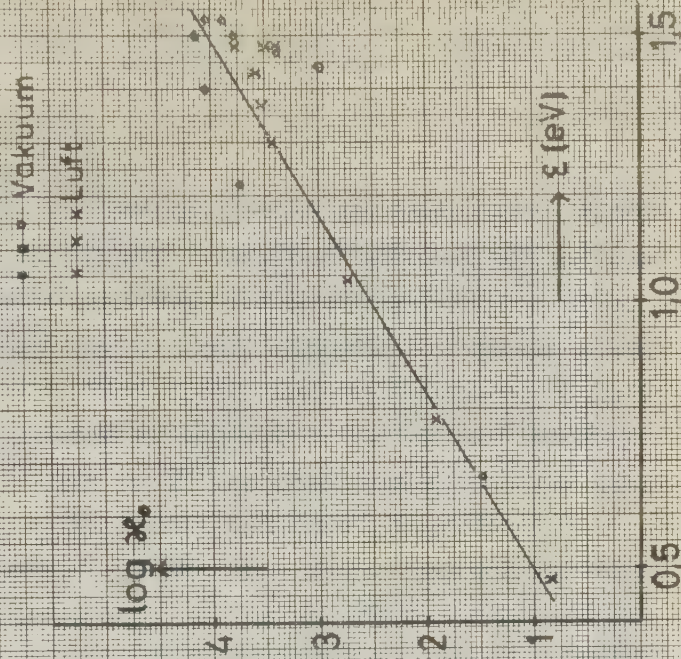


Abb. 15

$$\kappa_0 = f(\epsilon)$$



Effekt kristallchemische Gründe maßgebend sein - vielleicht eine geringe Umordnung des normalen Spinellgitters oder eine andere Fehlordnungsstruktur bei dieser Zusammensetzung. Die letzte Annahme ist wahrscheinlicher, da nach Schmalzried ⁸⁾ (Seite 9) Chromit und Aluminat verschiedene Fehlordnungsmöglichkeiten besitzen und wir uns hier im Übergangsgebiet zwischen beiden Strukturen befinden.

Wenn das Arrheniussche Gesetz erfüllt ist, sind sowohl die Größe des Häufigkeitsfaktors als auch der Wert der Bruttoaktivierungsenergie für die Geschwindigkeitskonstante verantwortlich. Ist diese Konstante dabei eine Funktion der Katalysatorzusammensetzung, so können auch A und E von der Konzentration Z der in der Probe enthaltenen Beimengungen abhängen. Das bedeutet, daß man für Proben mit verschiedenem Z eine bestimmte Beziehung bei den Änderungen von A und E für die einzelnen Kontakte erwarten müßte.

In Abb. 12 und 13 auf Seite 59 sind E und $\log A$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Aus der graphischen Darstellung kann man entnehmen, daß beide Kurven einen ähnlichen Verlauf haben und damit für beide Größen die gleiche Abhängigkeit von der Konzentration Z besteht. Ein Zusatz von CoCr_2O_4 führt nicht nur zu einem Anstieg der Bruttoaktivierungsenergie, sondern auch zu einer Vergrößerung des Häufigkeitsfaktors um vier Zehnerpotenzen. Kontakt 5 bildet auch hier eine Ausnahme.

Eine Beziehung zwischen E und A wurde zuerst experimentell von Constable ²⁹⁾ gefunden und später von E. Cremer ³⁰⁾ bei zahlreichen katalytischen Untersuchungen bestätigt:

$$\log A = D + B \cdot E \quad (24)$$

In einer graphischen Darstellung (Abb.14, Seite 60) von $\log A$ gegen die Aktivierungsenergie müssen alle Punkte auf einer Geraden liegen. Eine große Aktivierungsenergie wird durch einen großen Häufigkeitsfaktor kompensiert. Diese Forderung wird von allen untersuchten Kontakten erfüllt und war aufgrund des parallelen Verlaufs der $\log A$ - und E-Kurven mit der Zusammensetzung zu erwarten.

Bei einer wirklich linearen Beziehung zwischen $\log A$ und E müßten sich die entsprechenden Arrhenius-Geraden alle in einem Punkt schneiden. Wie Abb. 10 (Seite 51) zeigt, ist ein solcher Kompensationspunkt in unserem Falle vorhanden, nur die Gerade des Kontaktes 9 weicht etwas ab. Jede Arrhenius-Gerade entspricht einem Bildpunkt im E- $\log A$ -Diagramm.

Da das untersuchte Temperaturintervall bei niedrigeren Temperaturen als der Kompensationspunkt liegt, hat eine kleine Aktivierungsenergie eine große Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Wir haben also den Normalfall einer chemischen Reaktion. Liegt der Kompensationspunkt allerdings bei niedrigeren Temperaturen, so ist umgekehrt eine große Aktivierungsenergie auch für eine entsprechend große Aktivität verantwortlich.

Die widersprechenden Ergebnisse in der Literatur bei Verwendung gleicher Kontakte und gleicher Testreaktionen sind häufig auf die verschiedene Wahl des Temperaturgebietes im Vergleich zum Kompensationspunkt zurückzuführen.

Das Constablesche Gesetz erinnert an das bekannte Meyer-Neldelsche Gesetz, ³¹⁾ das für die elektrische Leitfähigkeit an Halbleitern aufgestellt wurde:

$$\log \alpha_0 = d + b \cdot \xi \quad (25)$$

Für die von Meyer und Neldel untersuchten Halbleiter ist $b = 0,15 \dots 0,30$ Mol/kcal, während der Wert für B im Constableschen Gesetz in den Grenzen $B = 0,2 \dots 0,5$ Mol/kcal schwankt. Der einzige Halbleiter, für den beide Koeffizienten bekannt sind, ist ZnO. Da in diesem Falle $b \approx B$ gilt (nach Meyer und Neldel ist $b = 0,29$ Mol/kcal, nach Messungen von Schwab ³²⁾ und auch von Schechter und Moschkowski ³³⁾ beträgt $B = 0,35$), war es interessant, einen ähnlichen Zusammenhang auch bei unseren Kontakten zu suchen. In Abb. 15 (Seite 60) ist $\log \alpha_0$ gegen ξ aufgetragen. Es wurde versucht, durch die erhaltenen Punkte eine Gerade zu legen und b zu bestimmen. Während sich aus Abb. 14 (Seite 60) für B ein Wert von 0,50 Mol/kcal ergibt wird für $b = 0,29$ Mol/kcal berechnet. Eine Übereinstimmung liegt also nicht vor.

IV. D i s k u s s i o n

In der abschließenden Diskussion sollen die elektrischen und die katalytischen Eigenschaften der Mischkristallreihe CoAl_2O_4 - CoCr_2O_4 miteinander verglichen werden. Außerdem wird versucht, auf der Grundlage der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern von Wolkenstein ¹⁾ eine Aussage über den Reaktionsmechanismus und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zu machen.

1. Kurze Einführung in die Elektronentheorie der Katalyse

a. Verschiedene Formen der Chemisorption

Den Ausgangspunkt der Theorie bildet die Annahme verschiedener Formen der Chemisorption. Während man bei der physikalischen Adsorption ein System adsorbierter Teilchen als zweidimensionales Gas ansieht, das die Oberfläche eines Adsorbens bedeckt, muß man bei der chemischen Form der Adsorption zu einer anderen Betrachtungsweise übergehen. Bei der Chemisorption bilden die adsorbierten Moleküle und das Gitter des Adsorbens ein einheitliches quantenmechanisches Gebilde und die Elektronen des Kristallgitters sind unmittelbare Teilnehmer der chemischen Prozesse an der Kristalloberfläche. Die chemisorbierten Teilchen werden dabei als Oberflächenstörstellen aufgefaßt, die man prinzipiell nicht mehr von den bereits vorhandenen Fehlordnungsstrukturen auf der realen Oberfläche unterscheiden kann. Das bedeutet keineswegs eine strenge Lokalisierung der adsorbierten Partikel, sondern sie behalten in mehr oder weniger starkem Maße die Fähigkeit, unter Überwindung gewisser Energieschwellen auf der Oberfläche zu "kriechen".

Da die chemisorbierten Teilchen, ähnlich wie die F-Zentren, eine bestimmte Affinität sowohl zu den freien Elektronen als auch zu den Defektelektronen besitzen, werden von Wolkenstein im Gegensatz zur Randschichttheorie der Adsorption zwei Formen der Chemisorption unterschieden:

1.) Die "schwache" Form der Chemisorption, bei der das chemisorbierte Teilchen C elektrisch neutral bleibt und die Bindung zwischen dem Teilchen und dem Gitter ohne Beteiligung eines freien Elektrons oder eines freien Defektelektrons zustande kommt. Eine solche Bindung wird durch das Symbol CL wiedergegeben, wobei L das Symbol für das Gitter ist.

2.) die "feste" Chemisorption, bei der das chemisorbierte Teilchen in seiner Nähe ein freies Elektron oder ein freies Defektelektron festhält und auf diese Weise insgesamt ein elektrisch geladenes Gebilde darstellt.

Die "feste" n- oder Akzeptor-Bindung mit einem freien Elektron wird durch das Symbol CeL, die "feste" p- oder Donator-Bindung mit einem freien Defektelektron durch das Symbol CpL wiedergegeben.

Nach Wolkenstein ¹⁾ übernehmen bei der "festen" Form der Chemisorption die Elektronen und Defektelektronen die Funktion freier Valenzen, die die homöopolare Bindung innerhalb der chemisorbierten Teilchen trennen und sich auf Kosten dieser Bindung absättigen - die Reaktionsfähigkeit der chemisorbierten Moleküle wird gefördert.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Elektronentheorie ist die Tatsache, daß die verschiedenen Formen der Chemisorption ineinander übergehen können. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein adsorbiertes Molekül im Zustand der "schwachen" oder der "festen" Akzeptorbindung bzw. im Zustand der "festen" Donatorbindung mit der Oberfläche befindet, hängt von der Konzentration der Elektronen bzw. Defektelektronen an der Kristalloberfläche ab. Diese Konzentration wiederum wird durch den Abstand ξ_s^+ des Fermi-Niveaus vom Valenzband an der Oberfläche bestimmt. Bei einer neutralen Oberfläche gilt $\xi_s^+ = \xi_v^+$. Die unterschiedliche Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche und im Volumen (in bezug auf die Energiebänder) ist eine Folge der "festen" Form der Chemisorption und der damit verbundenen positiven und negativen Aufladung der Oberfläche, die zu einer Verbiegung der Energiebänder führt. In Abb. 16 ist diese Bandverbiegung dargestellt. Abb. 16a entspricht einer negativen, Abb. 16b einer positiven Ladung der Oberfläche. Die x-Achse in Abb. 16 ist in den Kristall hineingerichtet und steht senkrecht auf der adsorbierenden Oberfläche, die in der Ebene $x = 0$ liegen soll. Die mit l bezeichnete Strecke, innerhalb der sich die Bandverbiegung bemerkbar macht, wird als "Eindringtiefe" bezeichnet.

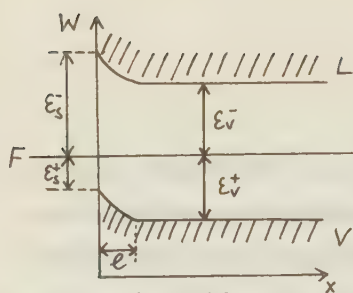


Abb. 16a

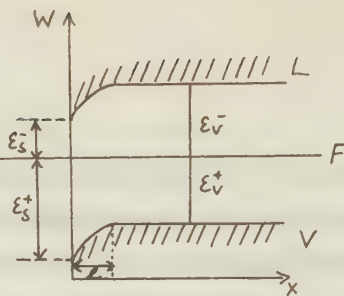


Abb. 16b

Bei eingestelltem Elektronengleichgewicht haben Oberfläche und Volumen ein gemeinsames Fermi-Niveau $\bar{F}$. Bei einer Verschiebung des Potentials $\bar{E}_v^+$ innerhalb des Kristalls durch verschiedene Zusätze wird sich $\bar{E}_s^+$ im allgemeinen in der gleichen Richtung ändern:

$$\frac{d \bar{E}_s^+}{d \bar{E}_v^+} = \frac{d \bar{E}_s^-}{d \bar{E}_v^-} \geq 0 \quad (26)$$

Diese Bedingung gilt allerdings nur, wenn bei der Änderung von $\bar{E}_v^+$ das System der Oberflächenterme unverändert bleibt, d.h. durch die Zusätze darf die Oberflächenstruktur nicht beeinflusst werden.

b. Reaktionsgeschwindigkeit und Fermi-Niveau

Die Beteiligung der Elektronen und Defektelektronen des Katalysators an der Chemisorptionsbindung führt dazu, daß das chemisorbierte, valenzgesättigte Teilchen eine bestimmte Zeit im Radikalzustand zubringt. Da Radikale (oder Ionenradikale) stets reaktionsfähiger sind als die gesättigten Moleküle, bewirkt allein der Übergang des Moleküls aus der Gasphase in den chemisorbierten Zustand eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit.

Unter den verschiedenen Formen der Chemisorption, die miteinander im Gleichgewicht stehen, muß man zwischen den für eine Reaktion aktiven und weniger aktiven unterscheiden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei gegebener Besetzung unter sonst gleichen Bedingungen durch den relativen Anteil der aktiven Form an der Oberfläche bestimmt. Da dieser Anteil von der Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche abhängt, geht die Größe ξ_s^+ in die Reaktionsgeschwindigkeit ein. In bezug auf die Lage des Fermi-Niveaus können die heterogenen Reaktionen in zwei Klassen eingeteilt werden. Die Akzeptor- oder n-Reaktionen verlaufen um so schneller, je höher das Fermi-Niveau liegt; sie werden durch Elektronen beschleunigt. Umgekehrt ist es mit den Donator- oder p-Reaktionen, die durch Defektelektronen beschleunigt werden. Die Ausdrücke Akzeptor- bzw. Donatorreaktion sollen bedeuten, daß bei dem langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion einer der Reaktanten eine "feste" Akzeptorbindung mit einem freien Elektron oder eine "feste" Donatorbindung mit einem freien Defektelektron eingeht. Nach Wolkenstein ¹⁾ lassen sich die chemisorbierten Teilchen, die eine Affinität zu einem freien Elektron haben, als lokalisierte Akzeptortermine unterhalb des Leitungsbandes darstellen. Den Teilchen mit einer Affinität zu einem Defektelektron entspricht ein lokalisierter Donatorterm oberhalb des Valenzbandes. Die Besetzung dieser Terme mit Elektronen

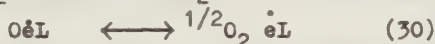
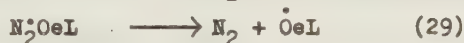
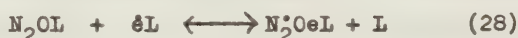
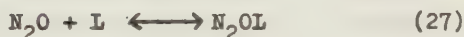
hängt von der Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband bzw. der Defektelektronen im Valenzband und damit von der Lage des Fermi-Niveaus ab.

Da sich eine Reaktion aus den verschiedensten Teilschritten zusammensetzt, ist es durchaus möglich, daß durch Verschiebung des Fermi-Niveaus ein Wechsel im Reaktionsstadium erfolgt. Außerdem kennt man Reaktionen, deren Geschwindigkeit unabhängig von ξ_s^+ ist.

2. Reaktionsmechanismus

In der Mischkristallreihe $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CoCr}_2\text{O}_4$ nimmt mit steigendem Chrom-Gehalt die spezifische Leitfähigkeit in Luft zu. Diese Leitfähigkeit entspricht den Verhältnissen während der Katalyse. Da es sich ausnahmslos um p-Halbleiter handelt, ist mit steigender Leitfähigkeit eine Erniedrigung des Fermi-Niveaus ξ_v^+ im Volumen verbunden. Unter der Voraussetzung, daß Gleichung (26) auf Seite 67 erfüllt ist, erfolgt die Verschiebung des Fermi-Niveaus ξ_s^+ an der Oberfläche in gleicher Richtung. Die Annahme dieser Bedingung erscheint berechtigt, da alle Kontakte die gleiche Kristallstruktur aufweisen und nur ein gegenseitiger Austausch der dreiwertigen Ionen vorgenommen wurde. Sieht man von der Sonderstellung des Kontaktes 5 mit 50 Mol-% CoCr_2O_4 ab, so geht die Erniedrigung des Fermi-Niveaus an der Oberfläche parallel mit einer Abnahme der katalytischen Aktivität. Nimmt man an, daß das Zerfallsschema von Hauße ¹⁸⁾, Seite 72, Gültigkeit besitzt, sollte die Chemisorption des H_2O (Akzeptorreaktion) geschwindigkeitsbestimmend sein (Gleichung Ia).

Erweitert man den von Hauffe ¹⁸⁾ angegebenen Reaktionsmechanismus durch die Annahme einer schwachen Form der Chemisorption des N_2O , so erhält man:



Unter der Bedingung, daß sich die verschiedenen Formen der Chemisorption im Gleichgewicht befinden und eine geringe Oberflächenbesetzung vorausgesetzt wird, gilt:

$$\frac{dN_{N_2O}}{dt} = \alpha P_{N_2O} - \beta_0 N_{N_2O}^0 - \beta_- N_{N_2O}^- \quad (31)$$

$$\frac{dN_O}{dt} = \beta_- N_{N_2O}^- - \delta_- N_O^- + \delta P_{O_2}^{1/2} \quad (32)$$

$$g = \delta_- N_O^- \sim \delta P_{O_2}^{1/2} \quad (33)$$

wobei g die Reaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Bildung von $1/2 O_2$), P_{N_2O} und P_{O_2} die Partialdrücke, $N_{N_2O}^-$ und N_O^- die Oberflächenkonzentration der entsprechenden Teilchen (die oberen Indizes geben den Chemisorptionstyp mit der Oberfläche an) und $\alpha, \beta_0, \beta_-, \delta_-$ und δ Koeffizienten sind, deren explizite Form uns hier nicht interessiert.

Unter Gleichgewichtsbedingungen, d.h. bei

$$\frac{dN_{N_2O}}{dt} = \frac{dN_O}{dt} = 0 \quad (34)$$

erhalten wir:

$$\alpha P_{N_2O} = \beta_+ N_{N_2O}^0 + \beta_- N_{N_2O}^-$$

$$\beta_- N_{N_2O}^- = \delta N_O^- - \delta P_{O_2}^{1/2} = \delta_0 g$$

Nach Wolkenstein ¹⁾ leitet sich folgender Ausdruck aus der Fermi-Statistik ab:

$$\frac{\beta_+ N_{N_2O}^0}{\beta_- N_{N_2O}^-} = b \cdot e^{+\frac{\xi_3^- - \chi_{N_2O}}{K \cdot T}} \quad (35)$$

χ_{N_2O} = Abstand des Akzeptortermes vom Leitungsband

ξ_3^- = Abstand des Fermi-Potentials vom Leitungsband

Für die Reaktionsgeschwindigkeit g ergibt sich dann:

$$g = \frac{K_0 \cdot e^{-\frac{E}{K \cdot T}} \cdot P}{1 + a \cdot e^{\frac{\xi_3^-}{K \cdot T}}} \quad (36)$$

Bei gegebenem N_2O -Partialdruck wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Lage des Fermi-Niveaus ξ_3^- beeinflusst. Die Aktivität nimmt im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen bei Erniedrigung des Fermi-Niveaus, d.h. bei Vergrößerung des Abstandes ξ_3^- ab. Da ξ_3^- eine Funktion des Drucks und der Temperatur ist, geht die Reaktionsordnung hinsichtlich des N_2O nicht eindeutig aus Gleichung(36) hervor. Diese Gleichung soll lediglich den Zweck haben, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lage des Fermi-Potentials zum Ausdruck zu bringen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Arbeit wird der katalytische Zerfall des Distickstoffmonoxids an der Mischkristallreihe $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CoCr}_2\text{O}_4$ untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich im Druckbereich von 80 bis 120 Torr mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius-Gesetz) werden die scheinbare Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor ermittelt. Zwischen beiden besteht der Kompensationseffekt. Da der Kompensationspunkt aller Arrheniusgeraden bei einer höheren Temperatur als der Messtemperatur liegt, entspricht eine große Aktivität einer kleinen Bruttoaktivierungsenergie. Die Aktivität aller Kontakte nimmt mit steigendem Cr-Gehalt ab. Kontakt 5 mit 50 Mol-% CoCr_2O_4 weicht in seinem Verhalten etwas ab. Die Leitfähigkeit der Kontakte wird im Temperaturbereich von 550 bis 700°C unter verschiedenen Bedingungen (Vakuum, Luft und N_2O) gemessen. Bei allen Proben nimmt der Widerstand durch Chemisorption von Sauerstoff ab, d.h. die Katalysatoren verhalten sich wie p-Halbleiter. Der systematische Austausch von Al durch Cr ist mit einem kontinuierlichen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit verbunden. Die Leitfähigkeitswerte in Luft und N_2O sind miteinander identisch, so daß es sinnvoll ist, diese Werte zum Vergleich mit den katalytischen Eigenschaften heranzuziehen.

Auf der Grundlage der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern von Wolkenstein ¹⁾ wird versucht, eine Aussage über den Reaktionsmechanismus und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zu machen. Ein Vergleich der elektrischen und katalytischen Eigenschaften im Rahmen dieser Theorie führt zu der Annahme, daß für alle Zusammensetzungen der Mischkristalle ein Akzeptorstadium der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine auf der Grundlage des erweiterten Reaktionsschemas von Hauße ¹⁸⁾ abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Literaturverzeichnis

- 1) Th. Wolkenstein, "Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern", Moskau 1960/Berlin 1964
- 2) F. Machatschki, Z. Kristallogr. 82, 348 (1932)
- 3) T.F.W. Barth und E. Posnjak, Z. Kristallogr. 82, 325 (1932)
- 4) E. Kordes, Z. Kristallogr. 92, 139 (1935)
- 5) E.J.W. Verwey und J.H. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 531 (1936)
- 6) E.J.W. Verwey und E.L. Heilmann, J. Chem. Physics 15, 174 (1947)
E.J.W. Verwey, J.H. de Boer und F. van Santen, J. Chem. Physics 16, 1091 (1948)
J.H. de Boer, F. van Santen und E.J.W. Verwey, J. Chem. Physics 18, 1032 (1950)
- 7) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman und F.C. Romeijn, J. Chem. Physics 15, 181 (1947)
E.J.W. Verwey, P.B. Braun, E.W. Gorter, F.C. Romeijn, F. van Santen, Z. physik. Chem. 198, 6 (1951)
- 8) H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67(1), 93 (1963)
- 9) T.E. Bradburn und G.R. Rigby, Trans. Brit. ceram. Soc. 52, 417 (1953)

- 10) G.M. Schwab und H. Schultes, Z. phys. Chem.(b) 9,
265 (1930)
G.M. Schwab, R. Staeger und H.H. von Baumbach, Z.
phys. Chem. (b) 21, 26 (1933)
- 11) W. Garner, "The Chemistry of the Solid State", 1955
- 12) K. Hauffe und J. Block, Z. phys. Chem., Schottky
Festband, 198,232 (1951)
- 13) C. Wagner und K. Hauffe, Z. Elektrochem. angew.
phys. chem. 44, 172 (1938)
- 14) C. Wagner, J. Chem. Physics 18, 69 (1950)
- 15) G.M. Schwab und J. Block, Z. phys. chem. 1,54 (1954)
- 16) M. Boudart, J. Chem. Physics 18, 571 (1950)
- 17) E. Cremer und E. Marschall, Mh. Chemie 82, 840 (1951)
- 18) K. Hauffe, R. Glang und J.J. Engell, Z. phys. Chem.
201, 224 (1952)
- 19) R.M. Dell, F.S. Stone und P.F. Tiley, Trans. Farad.
Soc. 49, 201 (1953)
- 20) E.R.S. Winter, Discus. Farad. Soc. 28, 183 (1959)
- 21) O. Krause und W. Thiel, Ber. Deutsch.Keram. Ges. 15
(1934), 101, 111, 169
- 22) D. Klokoker, Dissertation, Frankfurt/M, 1963
- 23) D. Ernst, Dissertation, Frankfurt/M, 1964
- 24) H.H. von Baumbach und C. Wagner, Z. phys. Chem.
B 22, 202 (1933)

- D.J.M. Bevan, J.P. Shelton und J.S. Anderson,
J. Chem. Soc. 1734 (1948)
- 25) K. Laidler, "Catalysis" I, 119 (1954)
- 26) R.M. Dell, R.A. Hess und S.W. Weller, Actes internat.
Congr. catal., 2^e Paris, 1960 2, 1967-80
- 27) G. Parravano und L. Rheaume, J. Phys. Chem. 63,
264 (1959)
- 28) G.M. Schwab und H. Zorn, Z. phys. Chem. 32,169 (1936)
- 29) F.H. Constable, Proc. Roy.Soc. A 108, 355 (1923)
- 30) E. Cremer, Adv. Catalysis 7 (1955), 75
- 31) W. Meyer und Neldel, Phys. Z. 38, 1014 (1937)
- 32) G.M. Schwab, Z. phys. Chem. A 144, 243 (1929)
- 33) A.B. Schechter und J.S. Moschkowski, Dokl. Akad.
Nauk SSSR 72, 339 (1950)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Paul R o y e n ,
danke ich herzlich für die wertvollen Anregungen
und die mir in jeder Hinsicht zuteil gewordene ver-
ständnisvolle Förderung.

Die Arbeit wurde wesentlich unterstützt durch anre-
gende und kritische Diskussionen mit

Herrn Dr. A. D o i w a ,
für die ich an dieser Stelle besonders danken möchte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der
Chemie (Verband der Chemischen Industrie e.V.) danke
ich für die Mittel und Geräte zur Durchführung der
Arbeit.

Lebenslauf

Am 25. April 1937 wurde ich als Sohn des Textilkaufmannes Paul Möbius und seiner Ehefrau Vera, geb. Weldin, in Petrovgrad (Jugoslawien) geboren. Dort kam ich 1943 in die deutsche Volksschule. Nach der Flucht aus Jugoslawien setzte ich meine Schul- ausbildung in Mittweida (Sachsen) fort und wurde 1951 in die dortige Oberschule aufgenommen. 1955 bestand ich die Reifeprüfung.

Seit August 1955 wohne ich mit meinen Eltern in Frankfurt am Main. Hier legte ich im Oktober 1956 im Lessing-Gymnasium die Ergänzungsprüfung zum Abitur ab.

Im Herbst 1956 begann ich mit dem Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität. Nach der Diplom-Chemiker-Vorprüfung im November 1959 folgte im Dezember 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Royen im Institut für anorganische Chemie an.

Die vorliegende Arbeit begann ich im März 1963 und beendete sie im Wintersemester 1964/65.

